IGM86-301-445
CNRC 26665

CARACTERISATION D'ELECTRODES SEMICONDUCTRICES A BASE DE Fe_2O_3 et Cr_2O_3

Rédigé par

Jean-Pol Dodelet
INRS-Energie

Délégué scientifique
S. Dallaire
IGM

Septembre 1986

Note au lecteur:

Les idées exprimées dans ce document sont celles de l'auteur (ou du contractant) et ne sont pas nécessairement partagées par l'Institut de génie des matériaux ou par le Conseil national de recherches du Canada. L'auteur (ou le contractant) en assume l'entière responsabilité.

Si la demande est suffisante, des exemplaires supplémentaires de cet ouvrage pourront être disponibles dans la seconde langue officielle (français ou anglais).

Note to the reader:

The views expressed in this document are those of the author (or contractor) who assumes their full responsibility. They are not necessarily shared by the Industrial Materials Research Institute of the National Research Council of Canada.

If sufficient requests are received, a copy of this document will be made available in the other official language (French or English).

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE: CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS PHOTO-ÉLECTRIQUES DE REVÊTEMENTS D'OXYDES DE FER PROJETÉS PAR PLASMA..... 1

- RESUMÉ..... 2

- INTRODUCTION..... 3

- MATÉRIAUX ET MÉTHODE..... 5
  - Préparation des poudres..... 5
  - Projection par plasma..... 5
  - Mesures électrochimiques..... 6
  - Activation neutronique..... 6
  - Diffraction des rayons X et microscopie..... 7

- RÉSULTATS..... 8
  - A: Caractérisation des revêtements..... 8
    - a) α-Fe_2O_3 pur..... 8
    - b) Fe_2O_3 dopé..... 14
  - B: Propriétés photoélectrochimiques des revêtements..... 19
    - a) Caractéristiques J-V..... 19
    - b) Rendements quantiques et bande interdite..... 27
  - Discussion..... 32
    - a) Fe_2O_3 comme semiconducteur extrinsèque..... 32
    - b) Fe_2O_3 projeté par plasma: interprétation des comportements photoélectrochimiques..... 33
    - c) Réponse spectrale des électrodes de Fe_2O_3..... 37

- CONCLUSION..... 38

- BIBLIOGRAPHIE..... 39

TABLE DES MATIERES

SECONDE PARTIE : INFLUENCE DES DOPANTS SUR L'ÉTAT D'OXYDATION DU FER DANS LES REVÊTEMENTS OBTENUS À PARTIR DE α-Fe_2O_3 PROJETÉ PAR PLASMA..... 43

- RESUMÉ..... 44

- INTRODUCTION..... 46

- RÉSULTATS..... 48
  - A: Analyse par diffraction X..... 48
    - Les poudres..... 48
    - Les revêtements..... 48
  - B: Microscopie optique et électronique..... 51
  - C: Analyse par spectroscopie de masse des ions secondaires..... 58
  - D: Analyse thermogravimétrique..... 61
  - Discussion..... 63
    a) Revêtements produits à partir de Fe_2O_3 pur à 99.9%..... 63
    b) Revêtements produits à partir de Fe_2O_3 dopé..... 65

- CONCLUSION..... 66

- BIBLIOGRAPHIE..... 68

LISTE DES FIGURES: PREMIÈRE PARTIE

Figure 1: Diffractogramme de rayons X des revêtements produits à partir de Fe_2O_3 (99.9%) projeté par plasma avec une distance normale (7.5 cm) et réduite (5 cm) entre la torche et le substrat.

Figure 2: Photographie MEB de la surface d'un revêtement obtenu par projection par plasma de Fe_2O_3.

Figure 3: Photographie en microscopie optique (1000 X) de la tranche d'un revêtement obtenu par projection par plasma de Fe_2O_3.

Figure 4: Spectre de masse des ions secondaires (Fe^+, Si^+, Ti^+) pour un revêtement obtenu par projection de Fe_2O_3 (1 a/o) Si.

Figure 5: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (99.9%) sous lumière blanche intermitente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

Figure 6: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) In sous lumière blanche intermitente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

Figure 7: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si sous lumière blanche intermitente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

Figure 8: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg sous lumière blanche intermitente de 50 mW cm^{-2}. (A) OH^-/O_2 à pH 13; (B) OH^-/Ar à pH 13.

Figure 9: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg sous lumière blanche intermitente de 120 mW cm^{-2}. Encadré: partie agrandie de la courbe J-V. Le rédox est OH^-/O_2 à pH 13.

Figure 10: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg sous lumière blanche intermitente de 120 mW cm^{-2} après platinisation. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

Figure 11: Rendements quantiques anodiques Φ_a et cathodiques Φ_c en fonction de la longueur d'onde λ. Φ_a pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si (o); Fe_2O_3 pur (•); Fe_2O_3 (1 a/o) In ( ); Fe_2O_3 (1 a/o) Mg (Δ). Φ_c pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg (Δ).

Figure 12: A. Variation de $(\Phi_a h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.
B. Variation de $(\Phi_c h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$.

LISTE DES FIGURES: SECONDE PARTIE

Figure 1: Diffractogramme de rayons X des revêtements produits à distance normale (7.5 cm) et réduite (5.0 cm) entre la torche et le substrat. H et M identifient les raies appartenant respectivement à α-Fe_2O_3 et à Fe_3O_4.

Figure 2: Diffractogramme de rayon X de revêtements produits par projection à distance normale de poudre de Fe_2O_3 dopé 1 (a/o) Si (A) et 10 (a/o) Mg (B). H, M et W représentent les raies appartenant respectivement à Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO.

Figure 3: Photographie par microscopie électronique à balayage de poudre Fe_2O_3 pur de diamètre inférieur à 32 µm (A) avant projection; B après projection dans l'eau et de diamètre compris entre 32 et 63 µm; C avant projection; D après projection dans l'eau.

Figure 4: Photographie en MEB de la surface d'un revêtement obtenu en projetant des poudres de Fe_2O_3.

Figure 5: Microscopie optique (x 1000) de la coupe polie d'une particule de Fe_2O_3 à 99.9% projetée par plasma dans H_2O.

Figure 6: Photographie par microscopie optique (1000 x) des tranches polies de revêtements produits par projection de poudre de Fe_2O_3 pur. A: revêtement mince; B: revêtement de plus grande épaisseur.

Figure 7: Photographie obtenue par MEB de la tranche polie d'un revêtement produit à partir de poudre de Fe_2O_3 pur. L'image est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés.

Figure 8: A: Analyse de Fe^+, O^- et Ti^+ par spectroscopie de masse des ions secondaires dans la tranche d'un revêtement poli, produit à partir de poudre de Fe_2O_3 pur, projeté sur titane; B: Ti^+ en présence de 5×10^{-6} mbar d'oxygène.

Figure 9: Analyse de Fe^+ et Si+ par spectroscopie de masse des ions secondaires dans la tranche d'un revêtement poli, produit à partir de poudre de Fe_2O_3 dopé 1 (a/o) Si.

Figure 10: Analyse thermogravimétrique de revêtements produits à partir de Fe_2O_3 pur (—), Fe_2O_3 1 (a/o) Si (-·-·-) et Fe_2O_3 10 (a/o) Mg (----).

PREMIERE PARTIE:

Caractérisation et propriétés photoélectrochimiques de revêtements d'oxydes de fer projetés par plasma

RESUME

Des poudres de α-Fe_2O_3 pures à 99.9% et dopées avec (1 atome pour cent, a/o) Si, (1 a/o) In et (1,10,30 a/o) Mg ont été projetées par plasma sur substrat de Titane. Dans le plasma, Fe_2O_3 se transforme en Fe_3O_4 qu'il est possible de réoxyder partiellement en jouant sur la cinétique de refroidissement du substrat pendant la projection. Les revêtements obtenus ont une surface très texturée. La microscopie optique et la diffraction des RX ont permis de déterminer que la réoxydation du Fe_3O_4 se faisait en surface du revêtement mais également dans son épaisseur suivant un tracé tridimensionnel. L'analyse par spectroscopie de masse des ions secondaires a confirmé la répartition uniforme d'un dopant dans l'ensemble du revêtement. L'analyse par activation neutronique a été utilisée pour déterminer la quantité réelle des dopants incorporés aux poudres de projection ainsi que les traces d'impuretés dans Fe_2O_3 pur.

Les propriétés photoélectrochimiques des différents revêtements ont été mesurées. En dopant Fe_2O_3 avec Si, il est possible de produire des revêtements ne présentant qu'un comportement photoanodique alors que le dopage avec Mg entraîne l'apparition de courants qui sont ou photoanodiques ou photocathodiques, selon le potentiel appliqué à l'électrode. L'interprétation des résultats permet d'avancer que la répartition de Fe^{2+} dans Fe_2O_3 est inhomogène et que le comportement d'une électrode reflète en fait celui d'un ensemble de microrégions de dopages différents. Les meilleurs photocourants anodiques ont été obtenus pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si. La réponse spectrale de cette électrode implique la contribution de trois transitions de transfert de charge alors que deux transitions au maximum sont impliquées dans la production de charges des autres revêtements.

INTRODUCTION

α-Fe_2O_3 a, depuis quelques années, fait l'objet d'un grand nombre d'investigations en photoélectrochimie (1-19). Les raisons de cet engouement sont, d'une part, sa résistance à la photocorrosion en milieu aqueux neutre ou basique et, d'autre part, sa bande interdite de 2 eV environ qui lui permet d'absorber à peu près un quart du rayonnement solaire.

Fe_2O_3 est également un oxyde dont on peut faire varier le caractère semiconducteur, de type n à type p, par un dopage approprié (21-23). En se basant sur cette propriété, une cellule composée d'une photoanode et d'une photocathode à base de α-Fe_2O_3 a pu décomposer l'eau (24).

Finalement, il semble que Fe_2O_3 possède des propriétés photocatalytiques pour la réduction de N_2 en NH_3 (25), ce qui en fait un matériau très intéressant à étudier.

Les propriétés photoélectrochimiques de Fe_2O_3 ont été étudiées pour des monocristaux (1-5) mais surtout pour des films minces polycristallins. Ces derniers ont été élaborés au moyen de différentes méthodes incluant par exemple l'oxydation thermique (6-9) ou électrochimique (6) de Fe ainsi que sa pulvérisation cathodique sous atmosphère d'oxygène (8,10). Une seconde catégorie de méthodes comme la pyrolyse d'un film obtenu par pulvérisation (8,11,12) ou la déposition par vapeur chimique (13) utilisent des réactifs qui seront transformés en oxyde de fer. Il existe également des méthodes de préparation de couches minces de Fe_2O_3 qui utilisent le Fe_2O_3 comme matériau de départ. Ce sont par exemple la pulvérisation cathodique (14,15), les peintures (16) et les poudres frittées (17-20). D'après la littérature, il semble que le dopage n'ait été contrôlé que pour les poudres frittées dont l'inconvénient est de ne produire que des électrodes de petite surface.

Dans ce travail, nous démontrons qu'il est possible d'utiliser la projection par plasma, une méthode industrielle produisant des revêtements de grande surface, pour obtenir des films minces et photoactifs de Fe_2O_3 qui peuvent être dopés par SiO_2, In_2O_3 ou MgO. Cette méthode a d'ailleurs déjà été exploitée avec succès dans l'élaboration des photoanodes de TiO_2 (26).

Les très hautes températures (plusieurs milliers de degrés) qui règnent dans le plasma où sont injectées les poudres de départ en font une méthode différente de toutes les autres méthodes. En effet, ces dernières ne dépassent jamais, avec Fe_2O_3, la température de 1414°C à laquelle la transformation de la phase Fe_2O_3 en Fe_3O_4 devient très rapide (27). Il s'ensuit que les films de Fe_2O_3 obtenus par la technique de projection par plasma ont une morphologie tout à fait particulière.

Nous présenterons d'abord les propriétés physiques (microscopie optique et électronique, RX, SIMS) des films de Fe_2O_3 obtenus ainsi que les difficultés qu'il a fallu surmonter pour que les revêtements réalisés à partir de poudres de Fe_2O_3, dopées ou non, contiennent toujours la phase Fe_2O_3 après projection.

Nous présenterons ensuite les propriétés photoélectrochimiques de ces revêtements et nous les interpréterons par un modèle d'électrode basé sur l'inhomogénéité des revêtements, non seulement dans leur épaisseur mais également en surface.

MATERIAUX ET METHODE

Préparation des poudres. La poudre commerciale d'oxyde de fer (α-Fe_2O_3 pure à 99.9% Alfa Products) contient des particules trop petites (< 5 μm) pour alimenter correctement la torche à plasma. Elles doivent donc être agglomérées avant la projection. L'agglomération est réalisée par un frittage de la poudre à 1350°C, sous air ambiant, pendant 20 heures. Le compact qui en résulte est ensuite placé directement à la température de la pièce pour qu'il refroidisse rapidement. Les particules sont finalement obtenues par concassage du compact dans un broyeur à boulets (Spex Industries) recouverts de carbure de tungstène. Une séparation des poudres dans un tamiseur à air forcé (Alpine Augsburg) permet de récupérer la fraction dont le diamètre est compris entre 32 et 63 μm. Cette distribution de poudre convient bien à la projection par plasma.

D'autres oxydes ont été ajoutés au Fe_2O_3 de façon à modifier ses propriétés photoélectrochimiques. Des mélanges contenant 1 atome pourcent (1 a/o) de silicium, d'indium ou de magnésium ainsi que des mélanges contenant 10 (a/o) et 33 (a/o) de magnésium ont été préparés. Tous les mélanges ont été réalisés à partir des oxydes correspondants (SiO_2 (99.99%), Atlantic Equipment Engineers; In_2O_3 (99.999%), Alfa Products; MgO (99.9%), Alfa Products), sous la forme de suspensions dans le méthanol. La suspension est à la fois mélangée mécaniquement et soumise à l'effet des ultra-sons pendant une heure pour assurer son homogénéité. Le solvant est ensuite retiré par chauffage à l'étuve à 125°C pour environ 2 heures. Les étapes subséquentes de la procédure d'agglomération sont identiques à celles qui ont été décrites pour le Fe_2O_3 pur.

Projection par plasma. Les dépositions par projection par plasma sont réalisées à l'aide d'un appareil Plasmadyne muni d'un système de balayage à deux axes. Les projections ont toutes été réalisées à partir d'un plasma Ar/He (2:1) de 30 kW. Les poudres ont été projetées dans l'eau ainsi que sur des substrats de titane (99.9%, Alfa

Products). Les substrats de titane sont dégraissés dans l'acétone et soumis à un jet d'alumine sous pression juste avant d'être revêtus pour augmenter l'adhérence du dépôt d'oxyde. Les revêtements ont été obtenus en maintenant la distance torche substrat à 7.5 cm ou à 5 cm durant la projection. Dans la suite du texte, ces deux distances seront désignées respectivement sous l'appellation de distance torche-substrat "normale" ou "réduite".

Mesures électrochimiques. Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes au moyen d'un potentiostat (PAR 173) contrôlé par un programmeur (PAR 175). Sauf indication contraire, toutes les mesures photoélectrochimiques sont obtenues dans une solution de NaOH à pH 13, saturée en oxygène. Les potentiels donnés sont relatifs à l'électrode saturée au calomel (ESC). La surface active de l'électrode de travail est 1.5 cm^2. La contre électrode est une feuille de Pt de 15 cm^2.

L'illumination des électrodes se fait au moyen d'une lampe haute pression au Xénon de 300 W. Un filtre à eau de 10 cm permet d'absorber la majeure partie du rayonnement infrarouge émis par la lampe. Les intensités incidentes, non corrigées pour la réflection de la cellule, sont de 50 ou 120 mW cm^{-2} en lumière blanche. Les rendements quantiques sont obtenus à l'aide de filtres interférentiels de 10 nm de bande passante.

La platinisation des électrodes s'est faite à - 0.1 V vs SCE. La solution de platinisation avait la composition suivante: 0.1 M $NaClO_4$ + 1 x 10^{-3} M K_2PtCl_6. La quantité totale de charges utilisées habituellement pour la réduction était de 1 x 10^{-2} C cm^{-2}.

Activation neutronique. Dans le but de connaître les impuretés introduites lors des différentes étapes de production des revêtements, une analyse par activation neutronique a été réalisée sur les poudres de départ, sur les particules agglomérées et broyées ainsi que sur les poudres projetées dans l'eau.

Diffraction des rayons X et microscopie. Les spectres de diffraction X sont obtenus à l'aide d'un appareil Philips munis d'un tube au cobalt et d'un filtre pour le fer. L'analyse est effectuée directement sur les revêtements.

Les poudres projetées dans l'eau sont polies en les placant entre deux plaques de cuivre qui sont ensuite compressées dans une presse uniaxe. La pièce de cuivre contenant les poudres est montée dans un support de résine et le tout est poli sur des papiers de SiC de plus en plus fins. Ce polissage ainsi que le polissage final par des particules de diamant de 1 µm est fait par un appareil automatique (Struer) selon une procédure bien adaptée aux céramiques.

L'observation des échantillons s'est faite par microscopie optique (Neophot) ainsi que par microscopie électronique à balayage (MEB) (JEOL35CF). Dans ce dernier cas, des images par électrons secondaires et rétrodiffusés ont été obtenues.

RESULTATS

A. Caractérisation des revêtements

Nous présentons, dans ce chapitre, les résultats d'analyse en diffraction X des revêtements obtenus à partir de la projection par plasma de Fe_2O_3 pur et dopé. Nous reportons également les observations réalisées en microscopie optique et électronique sur les mêmes revêtements. Ce chapitre contient également des données relatives à la répartition des dopants dans les films ainsi que des résultats concernant la composition chimique des poudres qui ont servi à produire les revêtements.

a) α-Fe_2O_3 pur:

L'élévation considérable de température que subit une particule de Fe_2O_3 introduite dans le plasma la transforme en gouttelettes de Fe_3O_4 et en oxygène dissous (27). Chaque gouttelette garde son individualité entre la torche et le substrat sur lequel elle s'écrase. La MEB montre que chaque gouttelette écrasée se solidifie avant d'être recouverte par une autre gouttelette. Une réoxydation partielle du Fe_3O_4 a lieu après solidification. L'oxygène nécessaire à la réoxydation peut provenir de deux sources: la première est l'oxygène dissous libérée par la transformation de phase du α-Fe_2O_3 en Fe_3O_4 et la seconde est l'oxygène ambiant. L'importance de la réoxydation va dépendre de la présence de germes de Fe_2O_3. La concentration de ces derniers varie selon les conditions de refroidissement (28). En jouant sur la distance torche-substrat, on influence les conditions de refroidissement.

La figure 1 montre que pour une distance normale de 7.5 cm entre la torche et le substrat, le revêtement contient une proportion moins grande de Fe_2O_3 qu'à une distance réduite (5 cm). Afin de permettre la comparaison entre les deux revêtements, les diffractogrammes ont été normalisés sur la raie du Fe_3O_4 se situant à $2\theta = 35.2°$.

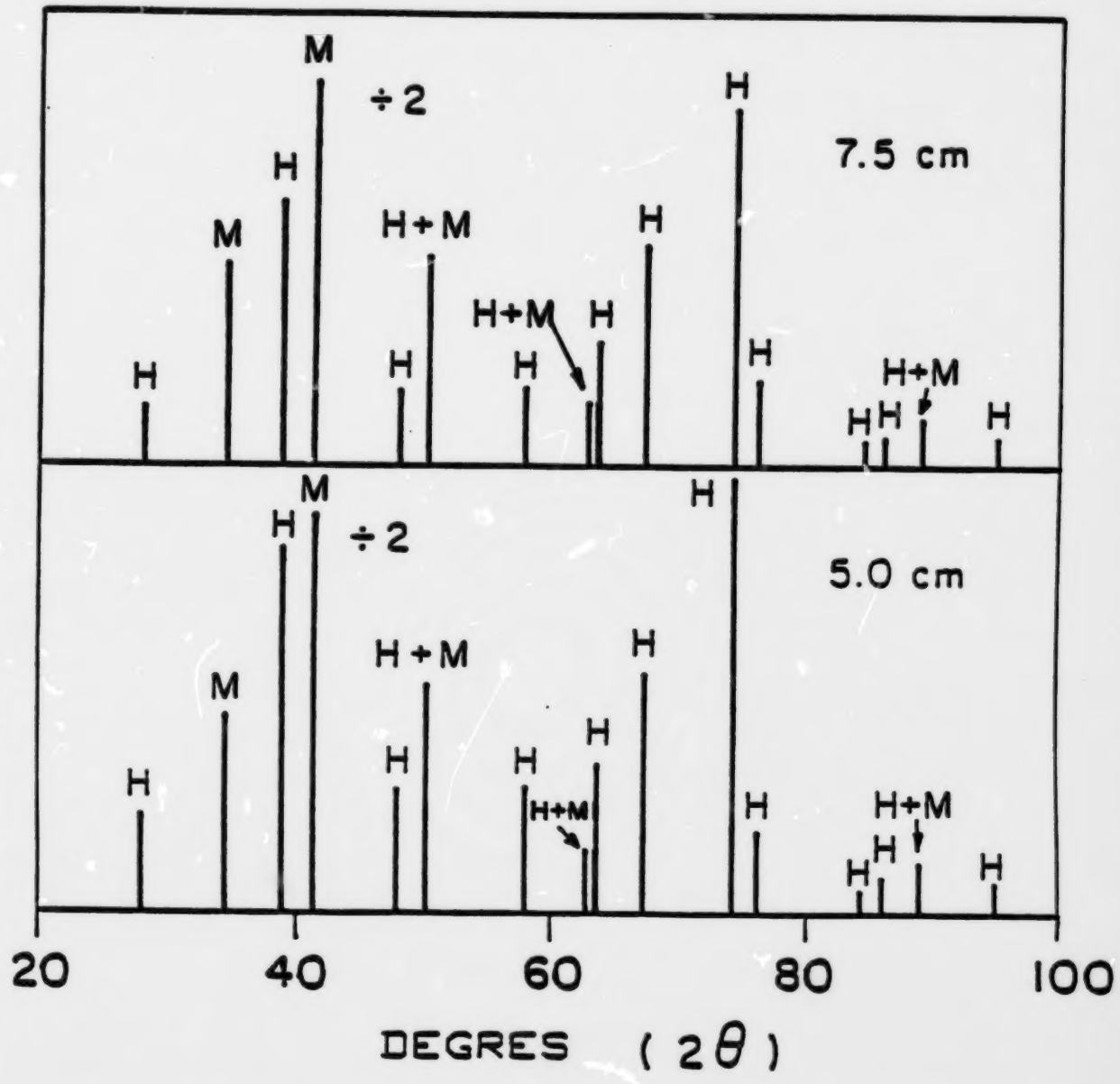

Figure 1: Diffractogramme de rayons X des revêtements produits à partir de Fe_2O_3 (99.9%) projeté par plasma avec une distance normale (7.5 cm) et réduite (5 cm) entre la torche et le substrat.

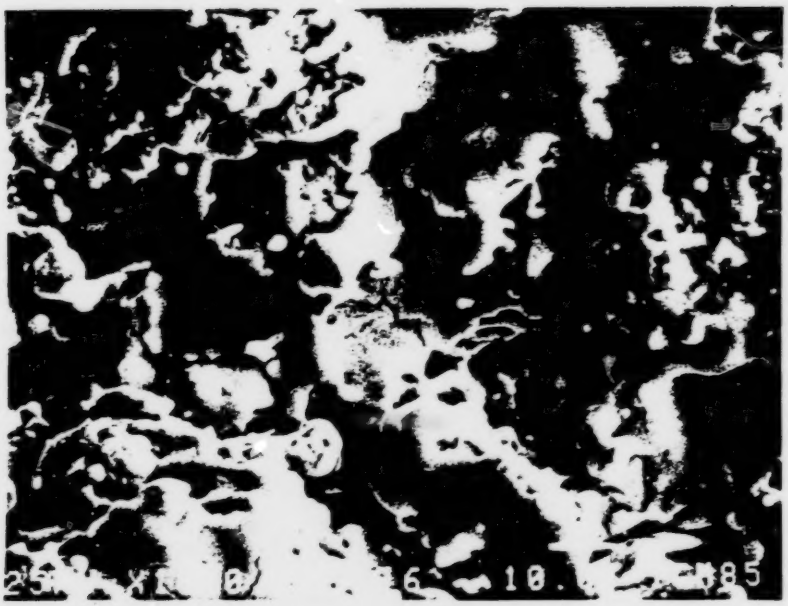

Figure 2: Photographie MEB de la surface d'un revêtement obtenu par projection par plasma de Fe_2O_3.

Figure 3: Photographie en microscopie optique (1000 X) de la tranche d'un revêtement obtenu par projection par plasma de Fe_2O_3.

La figure 2 présente une photographie, prise au MEB, de la surface du revêtement obtenu par projection de Fe_2O_3. La morphologie de la surface est semblable à celle déjà observée pour des revêtements de TiO_2 projeté par plasma (26). Le revêtement a une surface réelle beaucoup plus grande que sa surface géométrique. Il présente en outre quelques crevasses qui peuvent éventuellement atteindre le substrat de titane.

La figure 3 est une vue en microscopie optique (1000 X) de l'épaisseur d'un revêtement obtenu à partir de Fe_2O_3 projeté. La coupe polie du dépôt est la partie grise marbrée occupant le centre de la photographie. On constate que ce revêtement a une épaisseur variable qui est comprise entre 15 et 30 µm. Il comporte une certaine quantité de pores qui y apparaissent comme des taches noires. Les marbrures gris clair sont attribuées à Fe_2O_3 (29). Elles délimitent des zones plus foncées attribuées à Fe_3O_4. Comme on le verra plus tard pour Fe_2O_3 dopé, il est possible d'obtenir des revêtements constitués uniquement de Fe_3O_4. Dans ce cas, la microscopie optique ne présente qu'une phase homogène gris foncé. La présence de Fe_2O_3 attribué aux marbrures claires dans le revêtement a été confirmée par R.X. Le processus de réoxydation de Fe_3O_4 est discuté dans la seconde partie de ce rapport et en référence 28.

De la figure 3 on peut donc conclure que les revêtements obtenus par plasma à partir de Fe_2O_3 sont majoritairement constitués de Fe_3O_4 veiné d'un réseau tridimensionnel de Fe_2O_3 qui se retrouve également en surface. Les résultats obtenus en photoélectrochimie confirment la présence de Fe_2O_3 à la surface des revêtements.

L'analyse par activation neutronique a été utilisée afin de connaître le contenu en impuretés de la poudre de Fe_2O_3 pur à 99.9% de départ, ainsi que la variation éventuelle de ces impuretés avec les divers traitements subis par la poudre lors de son agglomération et de sa projection. Les concentrations d'impuretés sont donnés dans le tableau I en ppm pour les différents éléments. L'erreur sur chaque mesure est d'environ 5% sauf indication contraire.

TABLEAU I

Evolution de la concentration, en ppm, de divers éléments dans Fe_2O_3 pur à 99.9%. A: poudre de départ; B: après frittage et broyage; C: après projection par plasma dans H_2O

ELEMENT	A	B	C
Cu	7 (± 2)	10 (± 2)	8 (± 2)
W	2.0	80	38
Th	< .2	< .2	< .2
Al	96	130	118
Mg	32 (± 20)	77 (± 27)	< 75
Ca	89 (± 13)	80 (± 15)	62 (± 13)
Mn	180	172	177
Co	3.3 (± .3)	10	8.2
Ni	< 140	75 (± 20)	56 (± 21)
Zn	< 25	< 25	< 25

Le tableau n'est pas la somme de toutes les impuretés que pourrait contenir le Fe_2O_3 pur à 99.9%. Les impuretés répertoriées dans ce tableau ont été choisies pour différentes raisons, à savoir:

- Cu, W et Th sont les métaux qui entrent dans la fabrication de la torche à plasma ainsi que du broyeur à boulets. On s'attend donc à ce qu'ils puissent éventuellement être incorporés dans les revêtements. Le W détecté provient surtout du broyeur à boulets constitués de WC .

- Al pourrait être introduit dans Fe_2O_3 lors de l'étape de frittage réalisé dans des creusets d'alumine.

- Tous les autres éléments apparaissant dans le tableau I forment des ions de charge 2+. Ils pourraient éventuellement être la cause du comportement photocathodique observé pour Fe_2O_3 pur à 99.9%.

b) $\underline{Fe_2O_3}$ $\underline{dopé}$

Le tableau II présente la fraction relative, P/P', de Fe_2O_3 dans les revêtements obtenus à partir de poudres de Fe_2O_3 dopées avec In_2O_3, SiO_2 et MgO. Les résultats sont donnés pour une distance réduite et normale entre la torche et le substrat. La valeur de P est obtenue en utilisant la relation suivante:

$$P = \frac{I_{2\theta = 38.9^\circ}}{I_{2\theta = 35.2^\circ}} \qquad (1)$$

où $I_{2\theta = 38.9^\circ}$ et $I_{2\theta = 35.2^\circ}$ sont respectivement les intensités des raies de diffraction appartenant à Fe_2O_3 et Fe_3O_4 dans le diffractogramme du revêtement obtenu avec Fe_2O_3 dopé. P' est la valeur de P obtenue pour Fe_2O_3 pur projeté à distance réduite.

TABLEAU II

Fraction relative, P/P', de Fe_2O_3 dans les revêtements produits à distance, d, normale et réduite

Composition de la poudre de Fe_2O_3 de départ	d = 7.5 cm	d = 5 cm
Pure	0.75	1.00
1 (a/o) In	0.69	0.86
1 (a/o) Si	0.11*	0.42
1 (a/o) Mg	0.31	1.00
10 (a/o) Mg	0.00*	0.33
33 (a/o) Mg	0.00	0.00

* La présence de FeO détectée par R-X est discutée ailleurs (28).

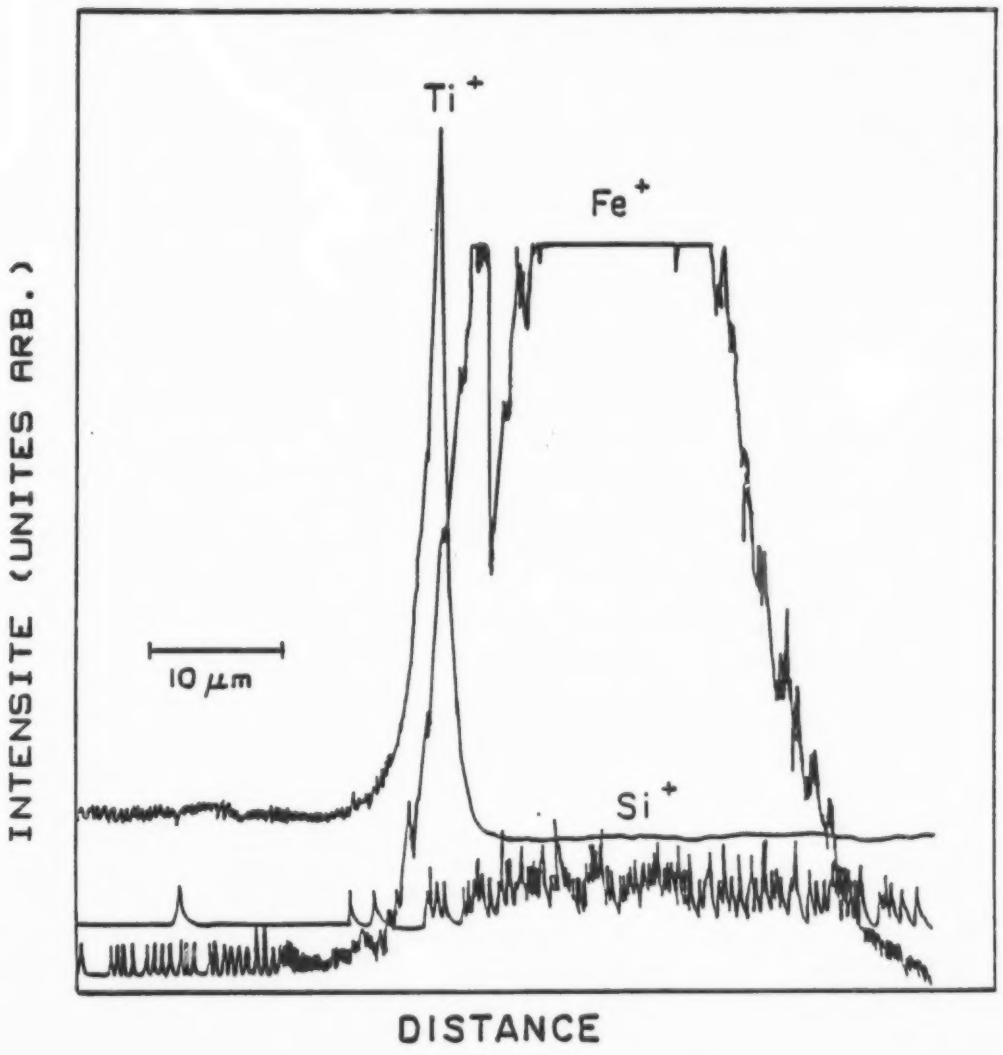

Figure 4: Spectre de masse des ions secondaires (Fe^+, Si^+, Ti^+) pour un revêtement obtenu par projection de Fe_2O_3 (1 a/o) Si.

D'après le tableau II, on constate que la fraction de Fe_2O_3 dans le revêtement est fonction de la distance entre la torche et le substrat. La réoxydation de Fe_3O_4 est toujours plus importante à distance réduite et correspond à un refroidissement moins rapide du substrat. D'autre part, P/P' dépend également de la nature et de la quantité d'impuretés introduites dans la poudre de départ. En faible quantité, l'effet le plus marqué est produit par 1 (a/o) Si. Il pourrait s'expliquer par l'influence qu'aurait cet élément sur le coefficient de diffusion de Fe^{2+}. On sait en effet que la réoxydation de Fe_3O_4 dépend de la diffusion de Fe^{2+} vers la source d'oxygène (30).

La figure 4 présente le spectre de masse des ions secondaires (SMIS) pris sur la tranche polie d'un revêtement obtenu par projection de Fe_2O_3 (1 a/o) Si. Les ions analysés sont Fe^+, Si^+ et Ti^+. Le pic correspondant au fer délimite l'emplacement du revêtement. Le substrat de titane est situé à gauche de ce pic. Le signal de Ti^+ indique qu'on ne retrouve pas de titane dans le revêtement mais que Ti est oxydé à son interface avec l'oxyde de fer. Il est en effet bien connu que l'oxydation accroit la réponse d'un élément. La figure 4 permet également de déterminer que le dopant (Si) est réparti de manière assez uniforme dans l'épaisseur du revêtement.

Une analyse par activation neutronique a permis de vérifier l'incorporation de dopant dans la poudre de Fe_2O_3 avant projection. Le tableau III donne la proportion (a/o) de chacun des dopants après les étapes de frittage et de broyage.

Dans la suite du texte, cependant, nous continuerons à utiliser la proportion de dopant ajoutée à la poudre de départ pour qualifier les revêtements.

TABLEAU III

Proportion (a/o) des différents dopants dans Fe_2O_3

A: proportion ajoutée; B: proportion mesurée

Nature du dopant	A	B
In	1.0	0.80
Si	1.0	0.79
Mg	1.0	0.65
Mg	10.0	8.0
Mg	33.0	27.0

B. Propriétés photoélectrochimiques des revêtements

Tous les revêtements de Fe_2O_3, dopés ou non dopés, obtenus par projection à distance réduite, génèrent du photocourant. Ce n'est pas le cas pour l'ensemble des revêtements projetés à distance normale. En effet, pour ces derniers, on ne trouve aucun photocourant pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si, pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg et (33 a/o) Mg. Ce comportement est en accord avec la proportion de Fe_2O_3 retrouvée dans les dépôts et décrite au tableau II. En conséquence, toutes les mesures photoélectrochimiques présentées dans ce travail seront relatives à des revêtements projetés à distance réduite.

a) Caractéristiques J-V

Les figures 5, 6, 7 et 8A présentent respectivement les courbes J-V caractéristiques pour le Fe_2O_3 pur et dopé à (1 a/o) In, (1 a/o) Si et (1 a/o) Mg. Toutes ces courbes ont été enregistrées à une vitesse de balayage du potentiel de 10 mV s^{-1}, sous lumière blanche intermitente de 50 mW cm^{-2}. Le système rédox utilisé est OH^-/O_2 à ph 13. La solution est saturée en oxygène.

Toutes ces figures présentent un photocourant anodique. Elles présentent également toutes un photocourant cathodique à l'exception toutefois de Fe_2O_3 (1 a/o) Si. Lorsque les deux types de photocourants sont présents, on constate, pour chaque courbe, qu'une plus petite intensité du photocourant cathodique va de pair avec une augmentation du photocourant anodique. Ce dernier croît selon l'ordre suivant: Fe_2O_3 (1 a/o) Mg, Fe_2O_3 (1 a/o) In, Fe_2O_3 pur, Fe_2O_3 (1 a/o) Si.

La variation du photocourant avec l'intensité lumineuse suit la relation:

$$J = k I^{\gamma} \qquad (2)$$

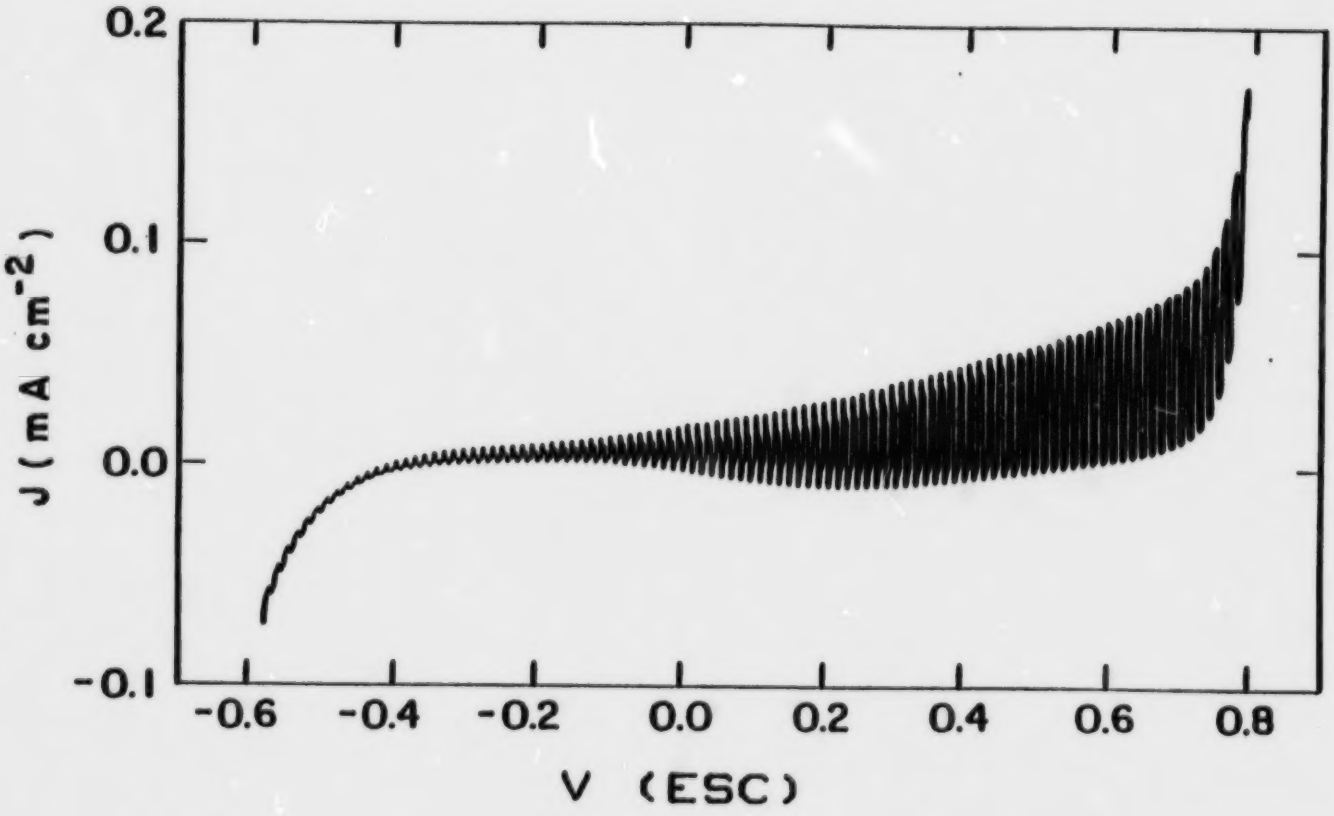

Figure 5: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (99.9%) sous lumière blanche intermittente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

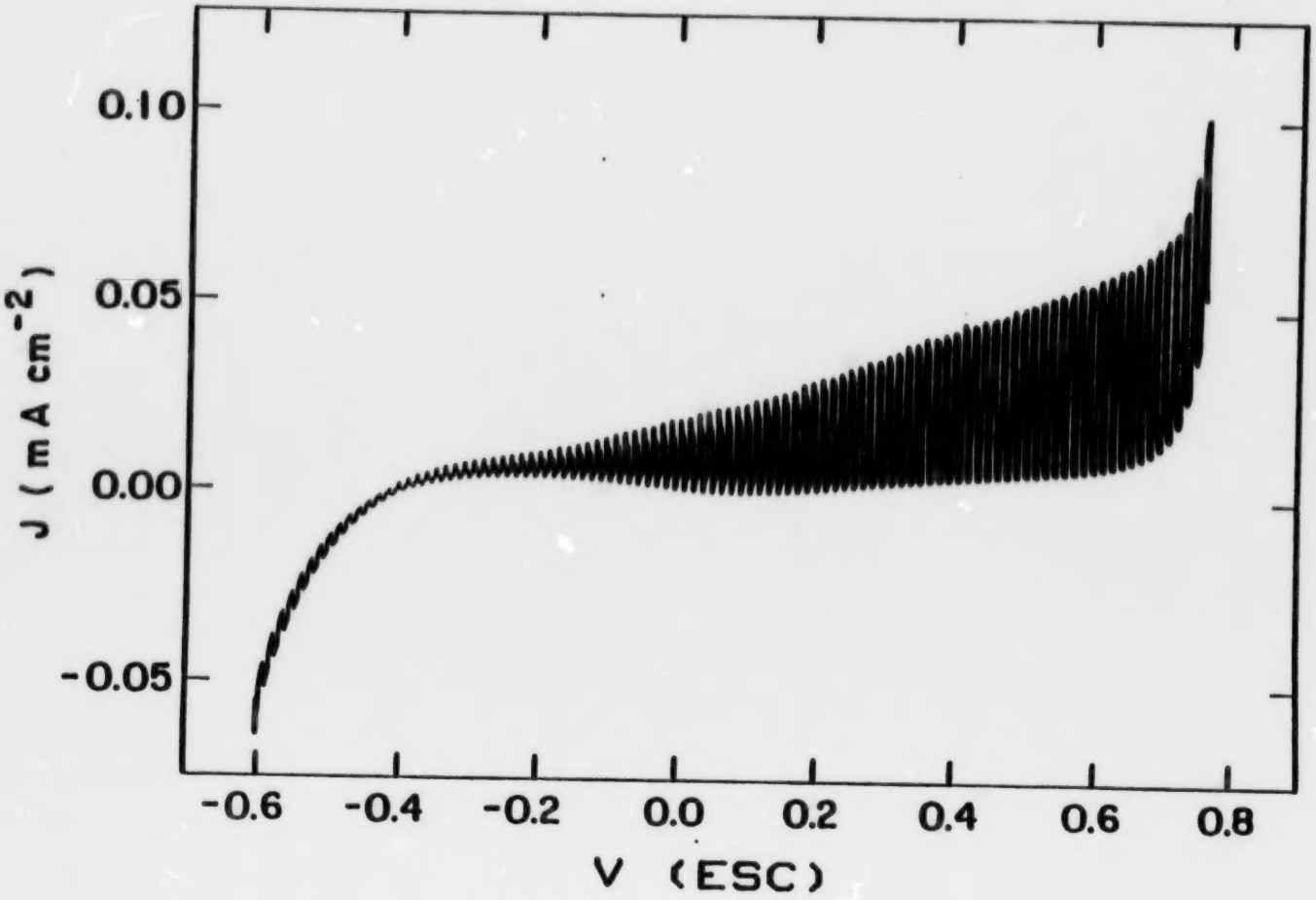

Figure 6: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) in sous lumière blanche intermittente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

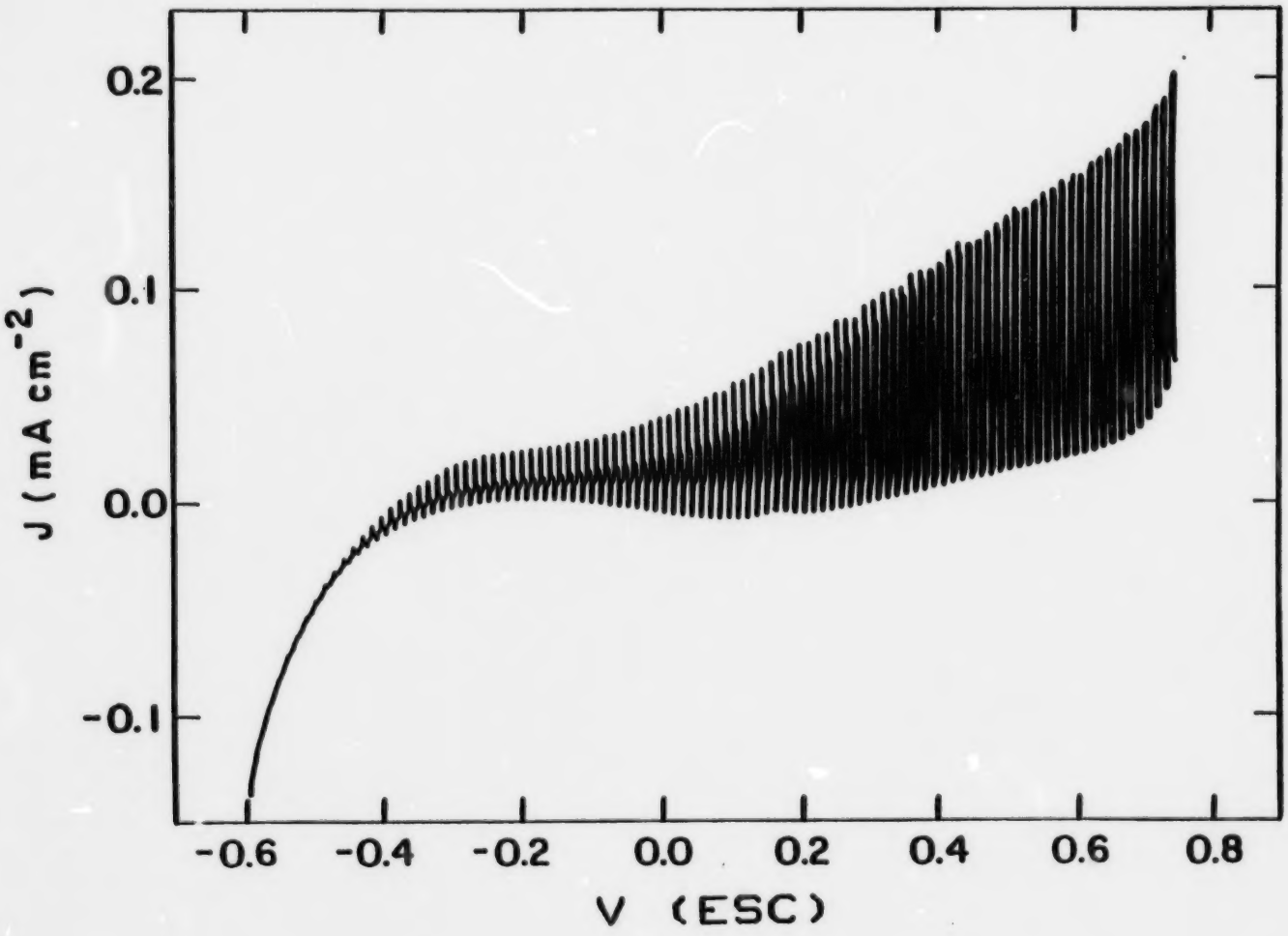

Figure 7: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si sous lumière blanche intermittente de 50 mW cm^{-2}. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

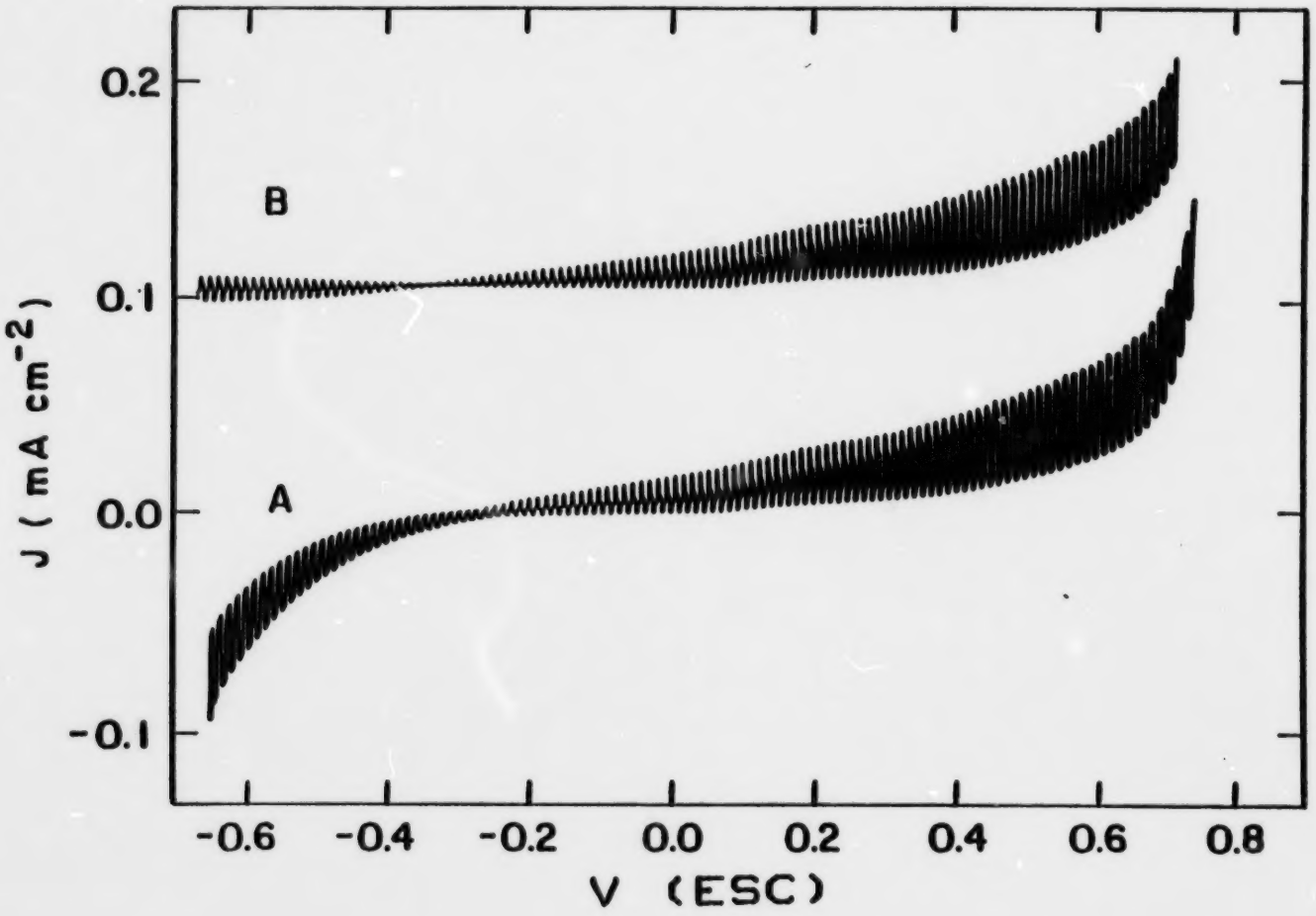

Figure 8: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg sous lumière blanche intermittente de 50 mW cm^{-2}. (A) OH^-/O_2 à pH 13; (B) OH^-/Ar à pH 13.

où J est la densité de photocourant à un potentiel donné, k est une constante de proportionalité et γ est l'exposant affectant l'intensité lumineuse I. Pour le photocourant anodique, des valeurs de γ = 0.97 et 1.00 ont été déterminées pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si et Fe_2O_3 pur. Pour Fe_2O_3 (1 a/o) In et Fe_2O_3 (1 a/o) Mg, une valeur identique de γ = 0.86 a été observée. Par contre, le photocourant cathodique généré par Fe_2O_3 (1 a/o) Mg est caractérisé par γ = 0.54, une valeur qui se démarque nettement des autres et qui implique une recombinaison importante des charges générées sous illumination.

En présence d'oxygène, des courants transitoires ne sont observés que pour la partie photoanodique de la courbe. Ils sont toujours présents sous faible potentiel, passent par un maximum pour ensuite disparaître à potentiel anodique plus élevé. Ce comportement a été décrit et expliqué entre autres par Iwanski et al. (8) ainsi que par Anderman et Kennedy (31). Lorsque la réaction d'un trou à l'interface produit une espèce très oxydante comme •OH, celle-ci est capable de réagir avec les électrons qui demeurent accessibles en surface, au voltage appliqué. L'augmentation anodique de ce voltage accroît la concentration des trous en surface mais y décroît le nombre d'électrons. Les photocourants transitoires passent donc par un maximum d'amplitude en fonction du voltage appliqué.

Si on remplace l'oxygène en saturation par de l'argon, on observe la disparition du courant cathodique dans l'obscurité ce qui prouve que O_2 est la seule espèce réduite. En ce qui concerne le photocourant, il n'y a aucun changement dans la partie anodique alors que, dans la partie cathodique, le photocourant sous illumination constante disparaît. Sous illumination intermittente, on observe plus que des photocourants transitoires comme le montre la figure 8b. Cet effet capacitif est dû à l'accumulation des photoélectrons à l'interface durant le temps d'illumination et leur disparition par recombinaison avec les trous par manque de réactif en solution durant le temps d'obscurité.

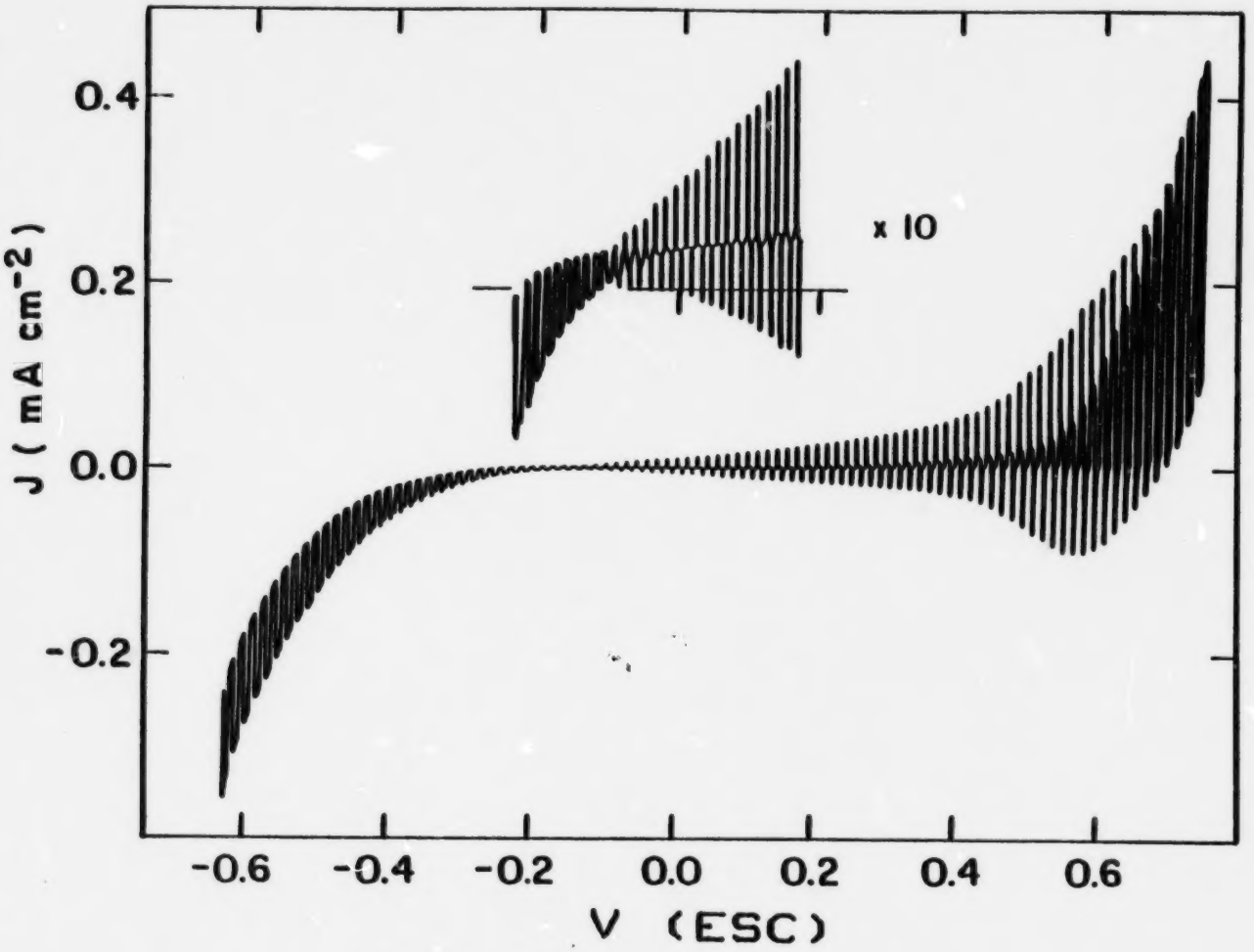

Figure 9: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg sous lumière blanche intermittente de 120 mW cm^{-2}. Encadré: partie agrandie de la courbe J-V. Le rédox est OH^-/O_2 à pH 13.

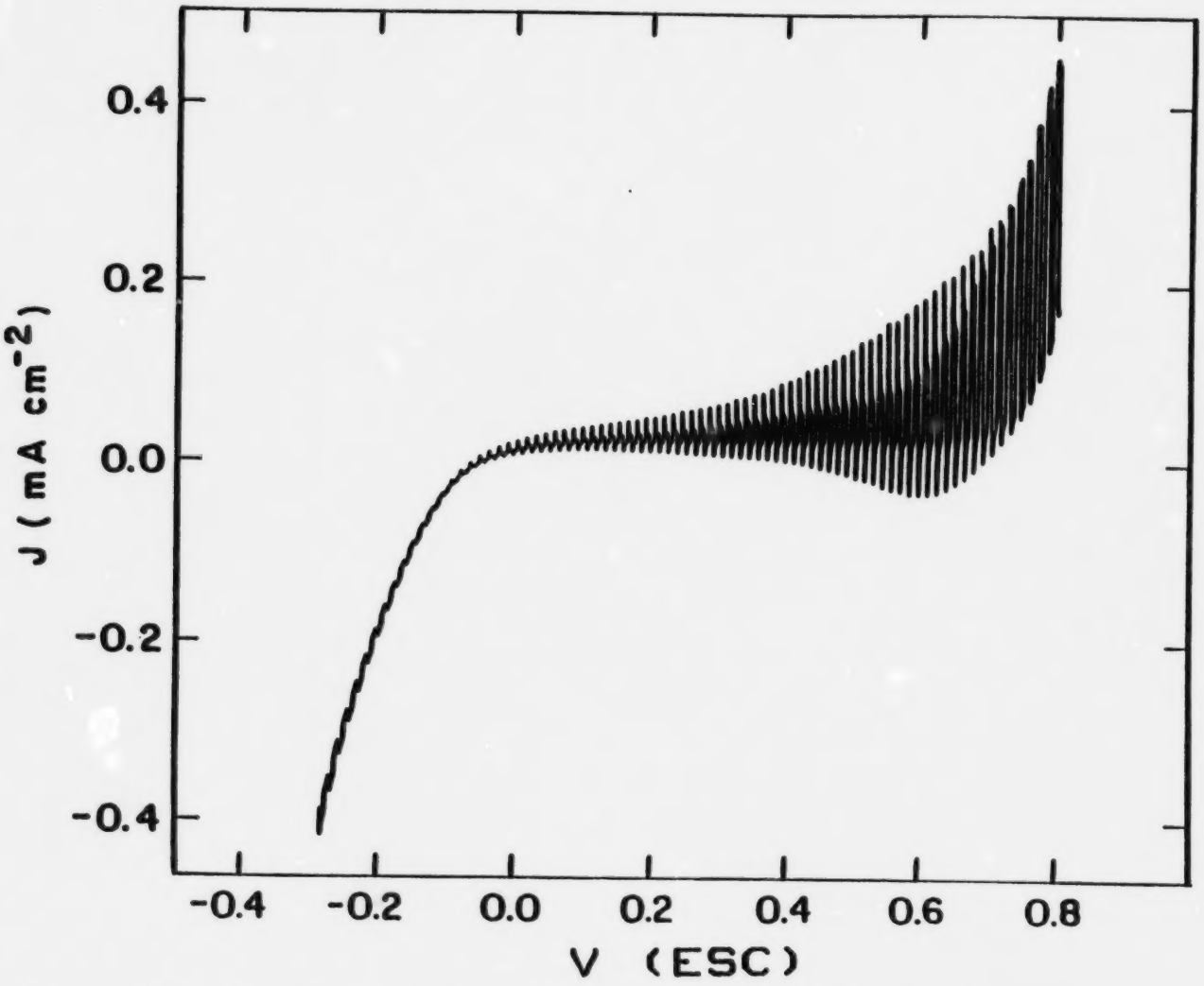

Figure 10: Courbe J-V pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg sous lumière blanche intermittente de 120 mW cm^{-2} après platinisation. Le rédox utilisé est OH^-/O_2 à pH 13.

La figure 9 présente la courbe J-V pour un revêtement obtenu en projetant Fe_2O_3 (10 a/o) Mg. Dans ce cas, l'intensité de la lumière blanche intermitente est de 120 mW cm^{-2}. La figure 10 montre ce que devient la courbe J-V du même revêtement après électrodéposition de Pt sur sa surface. On constate que la platinisation augmente le photocourant anodique sous illumination constante dans la région de potentiel caractérisé par la présence de courants transitoires. Ceci est dû à un effet électrocatalytique sur les intermédiaires de la réaction de production d'oxygène (7,32). D'autre part, la platinisation diminue considérablement la surtension nécessaire à la réduction de O_2 dans l'obscurité. Toutefois, l'amplitude du photocourant cathodique demeure quasiment inchangée à un potentiel donné.

L'encadré de la figure 9 présente une partie agrandie de la courbe caractéristique J-V. Dans cette région de potentiel, on observe qu'il y a superposition du photocourant cathodique et anodique. Ceci ne serait pas possible si une espèce photoactive homogène était responsable des deux photocourants. En effet, dans ce cas, le photocourant cathodique décroitrait jusqu'à zéro pour faire place ensuite au photocourant anodique. Définissons V_0 comme étant le potentiel auquel la somme des photocourants sous illumination constante s'annule. En figure 9, on constate que V_0 se situe à + 0.03 V. On constate également que les courants transitoires, caractéristiques du photocourant anodique persistent jusqu'à un potentiel V_{onset} de - 0.10 V. Le tableau IV présente la variation de V_{onset} en fonction du dopage de Fe_2O_3.

b) Rendements quantiques et bande interdite

La figure 11 présente les rendements quantiques anodiques Φ_a obtenus à + 0.5 V pour Fe_2O_3 pur et dopé. Elle présente également les rendements quantiques cathodiques Φ_c obtenus à - 0.4 V pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg. Φ_a et Φ_c sont calculés pour le même flux de photons à toutes les longueurs d'onde (8.5×10^{14} photons/$cm^{-2}s^{-1}$). Les courants mesurés ont été corrigés au moyen de l'équation 2 et de la valeur de γ appropriée.

TABLEAU IV

Variation de V_{onset} en fonction du dopage de Fe_2O_3

Composition de la poudre de Fe_2O_3 de départ	V_{onset} (V)
10 (a/o) Mg	- 0.10
1 (a/o) Mg	- 0.23
1 (a/o) In	- 0.48
pur	- 0.54
1 (a/o) Si	- 0.65

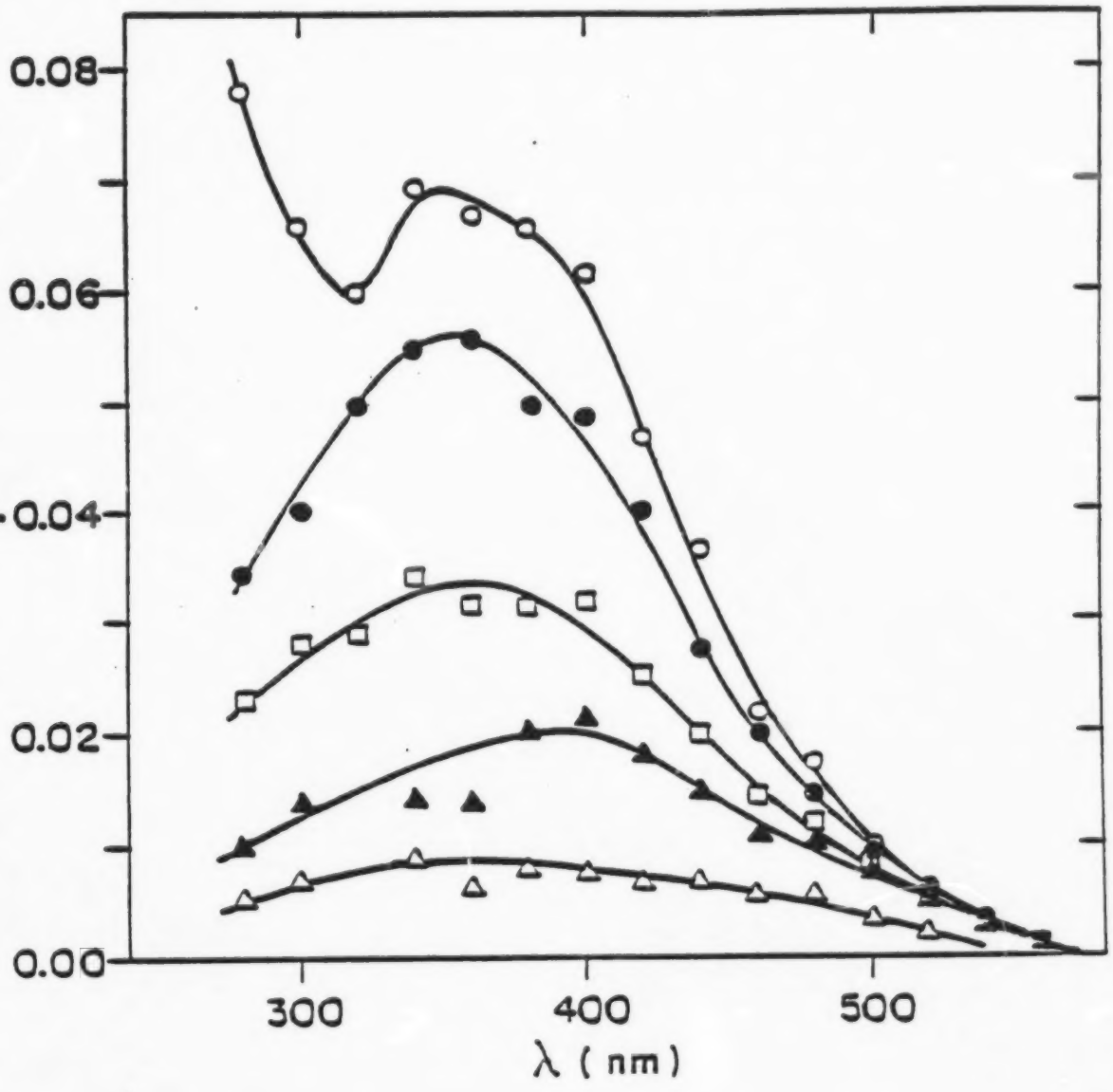

Figure 11: Rendements quantiques anodiques Φ_a et cathodiques Φ_c en fonction de la longueur d'onde λ. Φ_a pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si (o); Fe_2O_3 pur (•); Fe_2O_3 (1 a/o) In (□); Fe_2O_3 (1 a/o) Mg (Δ). Φ_c pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg (▲).

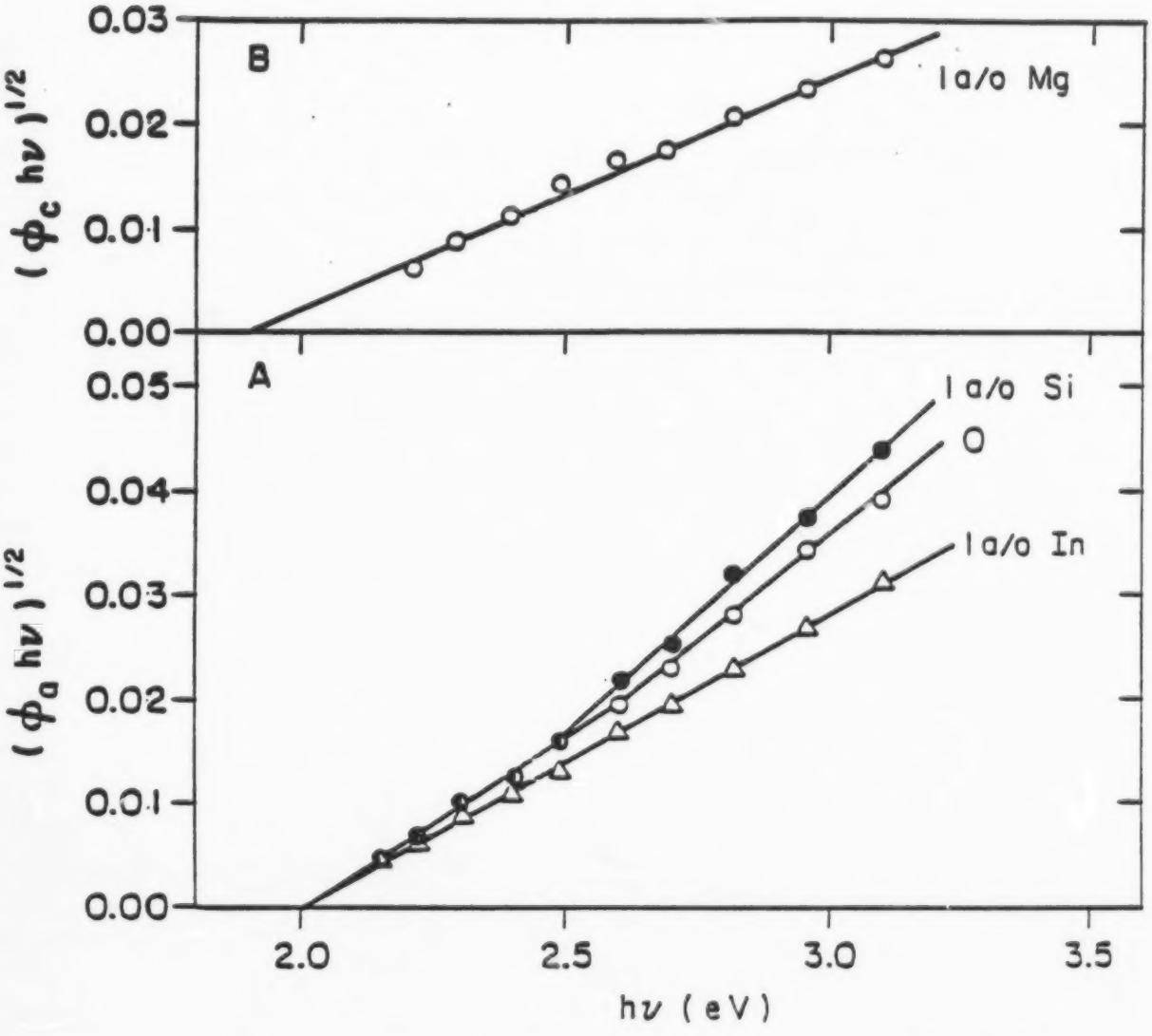

Figure 12: A. Variation de $(\Phi_a h\nu)^{1/2}$ en fonction de hν.
B. Variation de $(\Phi_c h\nu)^{1/2}$ en fonction de hν.

On peut constater en figure 11 que toutes les réponses spectrales sont semblables excepté pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si. Contrairement au comportement général, cette électrode est caractérisée par une augmentation de Φ_a aux faibles valeurs de λ. C'est également pour cette électrode que les meilleures valeurs de Φ_a ont été obtenues. Elles sont du même ordre de grandeur que celles qui ont été rapportées dans la littérature pour le même dopant et sous des potentiels appliqués sensiblement identiques (33,34). Les valeurs de Φ_c obtenues avec Fe_2O_3 (1 a/o) Mg sont également du même ordre de grandeur que les valeurs de Φ_c mentionnées dans la littérature (34,20).

La figure 12A présente la variation de $(\Phi_a h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour Fe_2O_3 pur et dopé à (1 a/o) Si et (1 a/o) In. Les valeurs de $(\Phi_a h\nu)^{1/2}$ pour Fe_2O_3 (1 a/o) Mg étant trop dispersées ont été omises. par contre, $(\Phi_c h\nu)^{1/2}$ pour la même électrode est présenté en figure 12B. Ces graphiques indiquent que les transitions électroniques responsables du photocourant sont indirectes et que E_g = 2.0 eV pour les photoanodes alors qu'il est de 1.9 eV pour la photocathode. Pour Fe_2O_3 pur et dopé (1 a/o) Si, on remarque un point d'inflexion vers $h\nu$ = 2.5 eV qui se justifie par la contribution aux environs de cette énergie d'une seconde transition.

DISCUSSION

a) Fe_2O_3 comme semiconducteur extrinsèque

A des températures supérieures à 923 K, α-Fe_2O_3 est un semiconducteur intrinsèque dont la conductivité est caractérisée par une énergie d'activation de 1.11 eV (23). A des températures plus basses, sa conduction est extrinsèque. Chang et Wagner (35) ont montré que Fe_2O_3 contient des ions Fe^{2+} qui agissent comme donneurs d'électrons dans des sites octahédriques normalement vacants. Gardner et al. (36) ont démontré que des lacunes d'oxygène existaient dans Fe_2O_3. L'ionisation de chaque lacune d'oxygène est associée à la création de deux Fe^{2+}.

Fe_2O_3 peut également être dopé au moyen de cations tétravalents comme Ti^{4+}, Si^{4+}... qui peuvent entrer en substitution dans le réseau. La limite de solubilité de SiO_2 dans Fe_2O_3 est supérieure à 2 (a/o) (37). Pour maintenir la neutralité électrique en présence de Ti^{4+} par exemple, il y a formation de $[Ti^{4+}\ Fe^{2+}]$ qui agit comme donneur d'électron augmentant ainsi la conduction. Il est généralement admis que dans Fe_2O_3, les porteurs de charges négatives sont des petits polarons qui se meuvent entre des ions Fe^{3+} appartenant à des sites équivalents du réseau (38).

Par ailleurs, les cations divalents comme Mg^{2+}, Ca^{2+}... agissent comme accepteurs d'électrons lorsqu'ils entrent en substitution dans le réseau de Fe_2O_3. La décroissance de la concentration en Fe^{2+} doit respecter la constante d'équilibre

$$K = [Fe^{2+}]\,[Fe^{4+}] \qquad (3)$$

de la réaction intrinsèque de transfert de charge

$$Fe^{3+} + Fe^{3+} \underset{\rightarrow}{\overset{+}{}} Fe^{2+} + Fe^{4+} \qquad (4)$$

Toute diminution de $[Fe^{2+}]$ implique donc une augmentation de $[Fe^{4+}]$ et éventuellement le changement de conductivité de type n au type p (21).

Il n'est pas possible d'introduire en substitution de grandes quantités de Mg^{2+} dans Fe_2O_3 sans provoquer l'apparition de la phase spinel $MgFe_2O_4$. Une limite de 0.2 (a/o) Mg a été déterminée par Gardner et al. sur la base de la variation des propriétés électriques du Fe_2O_3 dopé (22).

b) <u>Fe_2O_3 projeté par plasma: interprétation des comportements photoélectrochimiques</u>

Lors de la réalisation de revêtements à partir de poudres de Fe_2O_3 pur, les hautes températures auxquelles sont soumises les particules de Fe_2O_3 injectées dans le plasma transforment celles-ci en Fe_3O_4. Le Fe_2O_3 détecté par RX dans ces revêtements provient comme le suggère la figure 3, de la réoxydation de Fe_3O_4 en surface d'une part et dans l'épaisseur du revêtement suivant un réseau tridimensionnel d'autre part. Un tel processus suggère une répartition inhomogène de Fe^{2+} dans l'épaisseur de la phase photoactive (à peu près 0.15 µm pour un coefficient d'extinction linéaire de 3×10^5 cm^{-1} à 350 nm (10,15, 39)). Pour des raisons thermodynamiques il est plus probable que la concentration de Fe^{2+} dans Fe_2O_3 augmente graduellement à l'approche de Fe_3O_4 plutôt que de varier abruptement (40).

De plus, lorsque Fe_2O_3 n'est pas stoechiométrique mais présente un léger excès métallique, il a été démontré que la réoxydation débute aux joints de grains et que le degré de réoxydation dépend de la microstructure du revêtement (porosité et grosseur des grains) (41,42). Ceci suggère qu'en plus du gradient de concentration de Fe^{2+} dans l'épaisseur du film, on s'attend également à une répartition inhomogène de Fe^{2+} en surface.

En ce qui concerne les revêtements de Fe_2O_3 (1 a/o) Si, la spectroscopie de masse par ions secondaires a démontré l'homogénéité de la répartition du silicium dans le film. L'introduction de ce dopant

tétravalent va donc augmenter de manière uniforme la concentration de Fe^{2+} dans l'ensemble de la phase Fe_2O_3 tout en maintenant les inhomogénéités de concentration qui auraient été présentes si le Fe_2O_3 n'avait pas été dopé. L'effet inverse va être obtenu lorsque Mg sera utilisé comme dopant. En supposant que Mg soit comme Si réparti uniformément dans l'ensemble de la phase de Fe_2O_3, cet ion divalent va diminuer la quantité de Fe^{2+} dans toute l'électrode.

Dans cette optique, la région photoactive de chaque revêtement obtenu par la projection de Fe_2O_3 pur ou dopé est constitué d'un ensemble de microrégions de $[Fe^{2+}]$ différentes. Cela signifierait que le film ne serait plus caractérisé par un seul niveau de Fermi mais plutôt par une distribution des niveaux de Fermi reflétant les variations de $[Fe^{2+}]$ d'une microrégion à l'autre.

Les résultats du tableau IV présentent le V_{onset} pour chaque dopant. En supposant, comme cela l'a déjà été démontré dans la littérature (31,43), que V_{onset} est équivalent à V_{fb} pour la photoanode, le tableau IV permet de fixer la position la plus cathodique de la distribution des niveaux de Fermi pour chaque dopant. V_{onset} représente en effet la valeur la plus cathodique du potentiel auquel apparait un courant transitoire. Comme on le constate au tableau IV, V_{onset} se déplace vers les potentiels anodiques avec la diminution de la quantité de Fe^{2+} dans l'ensemble de l'électrode.

L'addition à Fe_2O_3, d'un dopant tel que Mg, a pour effet de déplacer l'ensemble de la distribution des niveaux de Fermi vers le bas de la bande interdite. Il est alors possible d'envisager que ces électrodes puissent présenter en fonction du potentiel qui leur est appliqué, un comportement photoanodique et/ou photocathodique tel qu'on l'observe pour les figures 8 et 9. Ce comportement est aussi observé pour Fe_2O_3 pur (Fig. 5) pour lequel l'analyse neutronique a révélé une

quantité non négligeable de contaminants divalents. La figure 6 vérifie que l'addition d'In, qui ne devrait pas affecter $[Fe^{2+}]$, n'a d'influence que sur l'amplitude des photocourants déjà présents dans Fe_2O_3 pur.

En se basant sur la figure 12, il semble raisonnable de penser que les deux types de photocourants proviennent de Fe_2O_3. En effet, Eg déterminé dans cette figure est pratiquement le même pour les photocourants anodiques et cathodiques. Cependant, il est difficile à partir des résultats disponibles de déterminer si le photocourant cathodique provient majoritairement de régions de l'électrode caractérisées par du Fe_2O_3 compensé, qui présenterait un caractère photoconducteur ou de régions de p-Fe_2O_3.

La détermination des courbes de Mott-Schottky n'a été d'aucune utilité sur nos électrodes. En ce qui concerne le comportement photocathodique, il est impossible, en pH neutre ne contenant qu'un électrolyte porteur, d'appliquer à l'électrode des voltages plus anodiques que 1.0 V. Au delà de cette limite, le courant dans l'obscurité augmente considérablement et empêche toute mesure. Du côté photoanodique, on obtient une relation linéaire pour toutes les électrodes, à des fréquences inférieures à 1.5 kHz environ mais la position de V_{fb} change beaucoup en variant la fréquence. Au delà de 1.5 kHz, la courbe obtenue perd rapidement toute linéarité même dans un domaine restreint de potentiel DC. Il n'est pas étonnant que dans le cas de Fe_2O_3 obtenu par projection, on ne puisse obtenir d'informations par cette technique puisque les revêtements ne sont ni homogènes ni plans.

La présence de photocourants cathodiques et anodiques en fonction du voltage appliqué à une électrode de Fe_2O_3, a déjà été mentionnée dans la littérature (6,16,31,43,44) même en partant de Fe_2O_3 pur à 99.999%, dopé ensuite avec 1 (a/o) SiC (31). Pour Fe_2O_3 (10 a/o) Mg, Sieber et al. (44) ont mesuré un photocourant cathodique qu'ils ont attribué à la présence de p-Fe_2O_3. Ce photocourant disparait après

l'enlèvement d'une mince couche en surface. Leur électrode démontre alors un comportement photoanodique qui révèle l'inhomogénéité de Fe_2O_3 dans la région proche de la surface. Récemment, un photocourant cathodique a été observé par Tinnemans et al. (20) pour Fe_2O_3 dopé avec Mg (de 0.1 à 10 a/o). Il est également attribué à p-Fe_2O_3. Aucun photocourant anodique n'est mentionné dans ce cas.

Des photocourants cathodiques et anodiques ont aussi été mesurés par Lindquist et Vidarsson pour TiO_2 polycristallin. Ces derniers attribuent l'effet cathodique obtenu au faible dopage de la région de leur électrode proche de l'interface avec l'électrolyte. Cette région joue alors le rôle de photoconducteur (45).

L'inhomogénéité dans la concentration de Fe^{2+} proposée pour les revêtements de Fe_2O_3 projetés par plasma permet également de comprendre:

a) que deux valeurs très différentes de γ puissent caractériser le comportement anodique (γ = 0.86) et cathodique (γ = 0.54) des photocourants de la même électrode de Fe_2O_3 1 a/o Mg. Cette faible valeur de γ observée pour les photocourants cathodiques pourrait indiquer que le Fe_2O_3 (1 a/o) Mg qui en est la cause serait un photoconducteur plutôt qu'un semiconducteur de type p. Pour la même valeur de potentiel appliqué, le champ électrique serait en effet beaucoup plus faible dans le photoconducteur ce qui expliquerait la recombinaison plus grande des charges photogénérées à l'intérieur du matériau;

b) qu'il y ait une différence dans le comportement cathodique et photocathodique après platinisation de Fe_2O_3 (10 a/o) Mg (Fig. 10).

Cette différence s'explique également par la présence simultanée de régions caractérisées par des niveaux de Fermi différents dans la couche photoactive de la même électrode. En effet, la platinisation affecte considérablement la surtension de réduction de l'oxygène ayant lieu sur les microrégions responsables des photocourants anodiques alors que l'amplitude des photocourants cathodiques demeure inchangée. Cela semble indiquer que la platinisation ne s'est réalisée que sur les régions de l'électrode riches en Fe^{2+} et responsables du comportement photoanodique.

c) Réponse spectrale des électrodes de Fe_2O_3

La figure 11 démontre que tous les spectres d'action présentés ont un comportement semblable sauf pour Fe_2O_3 (1 a/o) Si. D'autre part, à partir de la figure 12, on peut déduire que Eg_1 = 1.9 - 2.0 eV pour l'ensemble des électrodes. En figure 12, on voit également qu'une seconde transition devient active avec E_{g_2} = 2.5 eV dans le cas du photocourant anodique mesuré pour Fe_2O_3 pur et Fe_2O_3 (1 a/o) Si. Les deux transitions concernées impliquent un transfert de charge d-d entre deux Fe^{3+} (4,46).

Le spectre d'action de Fe_2O_3 (1 a/o) Si démontre qu'une transition supplémentaire est impliquée à haute énergie (> 4 eV). Cette énergie pourrait correspondre soit à la réaction de transfert de charge fer-fer impliquant la bande 4s du Fe^{2+} (46), soit à la contribution de la première bande optique de transfert de charge entre le ligand et le fer, $6\ t_{1u} \rightarrow 2\ t_{2g}$, mentionné pour FeO_6^{9-} dans la littérature à 4.58 eV (47). D'autres auteurs attribuent cependant une plus faible énergie (3.3 eV) à la même transition (39). Il y a également discordance dans la littérature en ce qui concerne l'attribution et le nombre des transitions optiques de FeO_6^{9-} se produisant à plus faible énergie (47,39). Dans le cas de la transition de transfert de charge entre le ligand et le fer, le trou n'apparaîtrait cependant pas sur l'oxygène, à l'interface avec la solution. Il a en effet été proposé sur la base de la constante de vitesse pour l'oxydation de l'eau par Fe_2O_3, qu'un trou apparaissant dans la bande $O2p^6$ serait rapidement capturé par Fe^{3+} (43).

CONCLUSION

Il est possible de projeter par plasma des revêtements de Fe_2O_3 qui ont des propriétés photoélectrochimiques semblables à celles qui sont décrites dans la littérature. Il est cependant nécessaire lorsqu'on produit des films par cette technique, de maintenir une distance réduite (5 cm) entre la torche et le substrat. Ceci permet une réoxydation partielle du Fe_3O_4 obtenu inévitablement lors du chauffage des particules de Fe_2O_3 dans le plasma.

En dopant Fe_2O_3 avec Si, il est possible de produire des revêtements ne présentant qu'un comportement photoanodique alors que le dopage avec Mg entraîne l'apparition de courants qui sont ou photoanodiques ou photocathodiques selon le potentiel appliqué à l'électrode. L'interprétation des résultats permet d'avancer que la répartition de Fe^{2+} dans Fe_2O_3 est inhomogène et que le comportement d'une électrode reflète en fait celui d'un ensemble de microrégions de dopages différents.

Le Fe_2O_3 produit par plasma semble également présenter des propriétés photocatalytiques de réduction de N_2 en NH_3. Ces propriétés sont à présent à l'étude. L'intérêt de la technique de projection par plasma appliquée au Fe_2O_3 réside dans la facilité avec laquelle on obtient des revêtements de grande surface capables d'utiliser le rayonnement solaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.K. Quinn, R.D. Nasby and R.J. Baughman, Mat. Res. Bull., 11, 1011 (1976).

2. J.C. Launay and G. Horowitz, J. Cryst. Growth, 57, 118 (1982).

3. R. Shinar and J.H. Kennedy, J. Electrochem. Soc., 130, 392 (1983).

4. E. Pollert, J. Hejtmanek, J.P. Doumerc, J.C. Launay and P. Hagenmuller, Z. Anorg. Allg. Chem., 528, 202 (1985).

5. C. Sanchez, M. Hendewerk, K.D. Sieber and G.A. Somorjai, J. Solid State Chem., 61, 47 (1986).

6. S.M. Wilhelm, K.S. Yun, L.W. Ballenger and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 126, 419 (1979).

7. A.F. Sammells and P.G.P. Ang, J. Electrochem. Soc., 126, 1631 (1979).

8. P. Iwanski, J.S. Curran, W. Gissler and R. Memming, J. Electrochem. Soc., 128, 2128 (1981).

9. N. Giordano, V. Antonucci and J.C.J. Bart, Adv. Hydrogen Energy, 3, 777 (1982).

10. L.C. Schumacker, S. Mamiche-Afara, M.F. Weber and M.J. Dignam, J. Electrochem. Soc., 132, 2945 (1985).

11. M. Sharon and B.M. Prasad, Solar Energy Mater., 8, 457 (1983).

12. K. Itoh and J.O'M Bockris, J. Appl. Phys., 56, 874 (1984).

13. K.L. Hardee and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc., 123, 1024 (1976).

14. A.M. Redon, J. Vigneron, R. Heindl, C. Sella, C. Martin and J.P. Dalbera, Solar Cells, 3, 179 (1981).

15. F.A. Benko, J. Longo and F.P. Koffyberg, J. Electrochem. Soc., 132, 609 (1985).

16. L. Changyi, C. Shengmin, S.M. Wilhelm, S.D. Kapusta, A. Viehbeck and N. Hackerman, Scientia Sinica (B), 27, 225 (1984).

17. K.G. McGregor, M. Calvin and J.W. Otvos, J. Appl. Phys., 50, 369 (1979).

18. R. Shinar and J.H. Kennedy, Solar Energy Mater., 6, 323 (1982).

19. C. Leygraf, M. Hendewerk and G.A. Somorjai, J. Catal., 78, 341 (1982).

20. A.H.A. Tinnemans, T.P.M. Koster, D.H.M.W. Thewissen and A. Mackor, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 90, 383 (1986).

21. G.H. Geiger and J.B. Wagner, Trans. Metallurgical Soc. AIME, 233, 2092 (1965).

22. R.F.G. Gardner, K.L. Moss and D.W. Tanner, Brit. J. Appl. Phys., 17, 55 (1966).

23. B.M. Warnes, F.F. Aplan and G. Simkovich, Solid State Ionics, 12, 271 (1984).

24. J.E. Turner, M. Hendewerk and G.A. Somorjai, Chem. Phys. Lett., 105, 581 (1984).

25. N.N. Lichtin, K.M. Vijayakumar and M.M. Khader, Intersol 85, Montréal.

26. L. Parent, J.P. Dodelet, G.G. Ross, B. Terreault and S. Dallaire, J. Electrochem. Soc., 132, 2590 (1985).

27. L.S. Darken and R.W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., 68, 798 (1946).

28. L. Parent, J.P. Dodelet and S. Dallaire, Thin Solid Films, submitted.

29. R.J. Hussey, P.E. Beaubien and D. Caplan, Metallography, 6, 17 (1973).

30. B. Gillot and J. Tyranowicz, Mat. Res. Bull., 10, 775 (1975).

31. M. Anderman and J.H. Kennedy, J. Electrochem. Soc., 131, 21 (1984)

32. M.R. St.John, A.J. Tiller, R.L. Cook and A.F. Sammells, J. Electrochem. Soc., 132, 1859 (1985).

33. J.H. Kennedy, M. Anderman and R. Shinar, J. Electrochem. Soc., 128, 2371 (1981).

34. J.E. Turner, M. Henderwerk, J. Parmeter, D. Neiman and G.A. Somorjai, J. Electrochem. Soc., 131, 1777 (1984).

35. R.H. Chang and J.B. Wagner, J. Am. Ceram. Soc., 55, 211 (1972).

36. R.F.G. Gardner, F. Sursett and D.W. Tanner, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1183 (1963).

37. H.L. Sanchez, H. Steinfink and H.S. White, J. Solid State Chem., 41, 90 (1982).

38. A.J. Bosman and H.J. van Daal, Advances in Physics, 19, 1 (1970).

39. L.A. Marusak, R. Messier and W.B. White, J. Phys. Chem. Solids, 41, 981 (1984).

40. K.J. Gallagher, W. Feitknecht and U. Mannweiler, Nature, 217, 1118 (1968).

41. F.J. Morin, J. Phys. Rev., 83, 1005 (1951).

42. F.J. Morin, J. Phys. Rev., 93, 1195 (1954).

43. M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hammett, P.R. Trevellick, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79, 2027 (1983).

44. K.D. Sieber, C. Sanchez, J.E. Turner and G.A. Somorjai, Mat. Res. Bull., 20, 153 (1985).

45. S.E. Lindquist and H. Vidarsson, J. Mol. Catal., in press.

46. J.B. Goodenough in "Progress in Solid State Chemistry", H. Reiss Ed., Pergamon Press, Oxford, 5, 145 (1970).

47. D.M. Sherman and T.D. Waite, American Mineralogist, 70, 1262 (1985).

SECONDE PARTIE:

Influence de dopants sur l'état d'oxydation du fer dans les revêtements obtenus à partir de α-Fe_2O_3 projeté par plasma

RESUME

La technique de déposition par plasma a été utilisée pour produire des revêtements de Fe_2O_3. Les poudres qui ont été projetées sont le α-Fe_2O_3 pur à 99.9%, et le Fe_2O_3 dopé avec 1 atome pourcent (1 a/o) Si, In ou Mg. Des poudres contenant 10 et 33 (a/o) Mg ont également été utilisées. Toutes les poudres ont été agglomérées avant la projection. La diffraction des rayons X a révélé que α-Fe_2O_3 était toujours la seule phase présente après agglomération sauf dans le cas du dopage à 10 ou 33 (a/o) Mg. Le pourcentage exact de dopant dans les poudres agglomérées a été mesuré par activation neutronique.

La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS), la diffraction des R-X, la MEB, la microscopie optique et la thermogravimétrie ont été utilisée pour l'analyse des films projetés. Nous avons démontré par SIMS que Si utilisé comme dopant était distribué uniformément dans le revêtement. Les diffractogrammes X ont prouvé que les films obtenus sur substrats de titane contenaient toujours du Fe_3O_4 (ou des mélanges de Fe_3O_4 et de FeO lorsque 1 (a/o) Si ou 10 (a/o) Mg sont utilisés comme dopants) avec des proportions variables de Fe_2O_3. La réoxydation de Fe_3O_4 est toujours plus importante à une distance torche substrat de 5 cm qu'à une distance de 7.5 cm. La MEB démontre que les poudres de Fe_2O_3 sont fondues dans la plupart des cas, lorsqu'elles quittent la torche. C'est l'écrasement des gouttelettes de matériau fondu sur le substrat qui produit la surface très texturée des revêtements. Des coupes polies de revêtements et de particules fondues ont été examinées en spectroscopie optique. Il est possible de faire optiquement la différence entre α-Fe_2O_3 et Fe_3O_4; Fe_3O_4 apparaissant plus foncé que α-Fe_2O_3 sur les photographies.

La microscopie optique a démontré qu'une réoxydation partielle de Fe_3O_4 en contact avec l'oxygène produit un réseau à trois dimensions de fines couches de Fe_2O_3 dans l'épaisseur du revêtement et aussi à sa surface. De petites régions qui contiennent Fe_2O_3 sont aussi visibles dans les particules fondues obtenues après projection de poudres de

Fe_2O_3 dans l'eau. Un mécanisme basé sur l'apparition et la croissance de germes de Fe_2O_3 en fonction de la température peut expliquer la réoxydation partielle de chaque gouttelette de Fe_3O_4 qui s'écrase sur le substrat. L'analyse thermogravimétrique des revêtements démontre que leur réoxydation débute à des températures de l'ordre de 400°C et est complète à environ 1000°C. Le mécanisme proposé explique également la variation de Fe_2O_3 dans le revêtement en fonction de la distance entre la torche et le substrat.

INTRODUCTION

La projection par plasma est une méthode unique qui permet de déposer sur un substrat un film mince d'un matériau généralement métallique ou céramique. Jusqu'à présent, les revêtements projetés par plasma ont été utilisés surtout pour des applications de protection contre l'usure, la corrosion thermique et chimique [1]. Cependant, on retrouve aussi dans la littérature quelques études sur des films semiconducteurs projetés par plasma. Ils sont utilisés pour la transformation en énergie chimique ou électrique du rayonnement solaire. Deux matériaux semiconducteurs, le silicium [2] et le dioxyde de titane [3-5] ont déjà été déposés avec succès par cette méthode. Un autre oxyde, le α-Fe_2O3 pourrait avoir de l'intérêt en photoélectrochimie ou en photocatalyse si des revêtements de ce matériau pouvaient être obtenus par la technique de déposition par plasma. En effet, α-Fe_2O_3 est stable en milieu aqueux, neutre ou basique. De plus, il est caractérisé par une bande interdite de 2 eV environ ce qui lui permet d'absorber environ le quart du rayonnement solaire. son coût est également peu élevé. C'est avantageux si une utilisation à plus grande échelle est envisagée.

Jusqu'à présent, la littérature ne fait mention d'aucune étude concernant la projection pas plasma du Fe_2O_3. Un des problèmes susceptibles d'être rencontré lorsqu'un matériau est projeté pour la première fois, est celui du contrôle de la phase que l'on désire obtenir dans le film. Ce problème est relié à la grande vitesse avec laquelle le matériau se solidifie, ce qui peut entraîner la formation de phases instables. C'est le cas observé, par exemple, pour les films d'alumine qui sont constitués de la phase métastable γ-Al_2O_3 [6,7] même si les particules projetées sont au départ sous la forme α-Al_2O_3. Il est heureusement possible de varier les conditions de projection afin d'augmenter la température du substrat et d'accroître ainsi la proportion de la phase stable. Ceci est généralement réalisé en augmentant la puissance du plasma ou en diminuant la distance entre la torche et le substrat [8].

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats concernant l'étude des revêtements produits à partir des poudres de Fe_2O_3 pur et dopé avec MgO, SiO_2 et In_2O_3. Des revêtements ont été produits à deux distances (5 cm et 7.5 cm) entre la torche et le substrat. Ils ont ensuite été analysés par la diffraction des rayons X, la spectroscopie de masse des ions secondaires, la spectroscopie Auger, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage ainsi que par l'analyse thermogravimétrique. Nous discuterons également de l'influence qu'a, d'une part, la distance entre la torche et le substrat et, qu'ont d'autre part, les impuretés sur les différentes phases de l'oxyde de fer retrouvées dans les revêtements.

RÉSULTATS

A. Analyse par diffraction X

- Les poudres

À partir des diffractogrammes de rayons X réalisés sur les poudres de Fe_2O_3 pur et dopé 1 (a/o) Mg avant projection par plasma, il a été déterminé que seule la phase α-Fe_2O_3 est présente dans ces poudres et que la raie principale de diffraction correspond au plan (104). On ne détecte également qu'α-Fe_2O_3 dans les poudres de départ dopées 1 (a/o) Si et 1 (a/o) In, mais cette fois les raies principales de diffraction correspondent respectivement aux plans 110 et 116. L'addition de 10 (a/o) et 33 (a/o) Mg au Fe_2O_3 provoque sa transformation en Fe_3O_4 et $MgFe_2O_4$, au point de ne plus retrouver aucune des raies de diffraction caractéristiques du Fe_2O_3.

- Les revêtements

La figure 1 présente le diffractogramme de rayon X des revêtements produits à partir de poudres de Fe_2O_3 projetées à distance normale (7.5 cm) et à distance réduite (5.0 cm). Afin de permettre la comparaison entre les deux revêtements, les diffractogrammes ont été normalisés par rapport à la raie du Fe_3O_4 se situant à $2\theta = 35.2°$. De cette figure, on conclut qu'une proportion plus grande de Fe_2O_3 est formée dans le revêtement produit à distance réduite.

La figure 2 présente le diffractogramme de rayon X des revêtements obtenus en projetant à une distance normale les poudres de Fe_2O_3 10 (a/o) Mg et 1 (a/o) Si. La raie principale de diffraction pour le revêtement contenant 10 (a/o) Mg correspond à la phase FeO. Les diffractogrammes de la figure 2 ont également été normalisés sur la première raie de Fe_3O_4.

La présence d'impuretés dans les revêtements modifie la proportion de Fe_2O_3 qu'on y retrouve. Vu que le plan de diffraction montrant

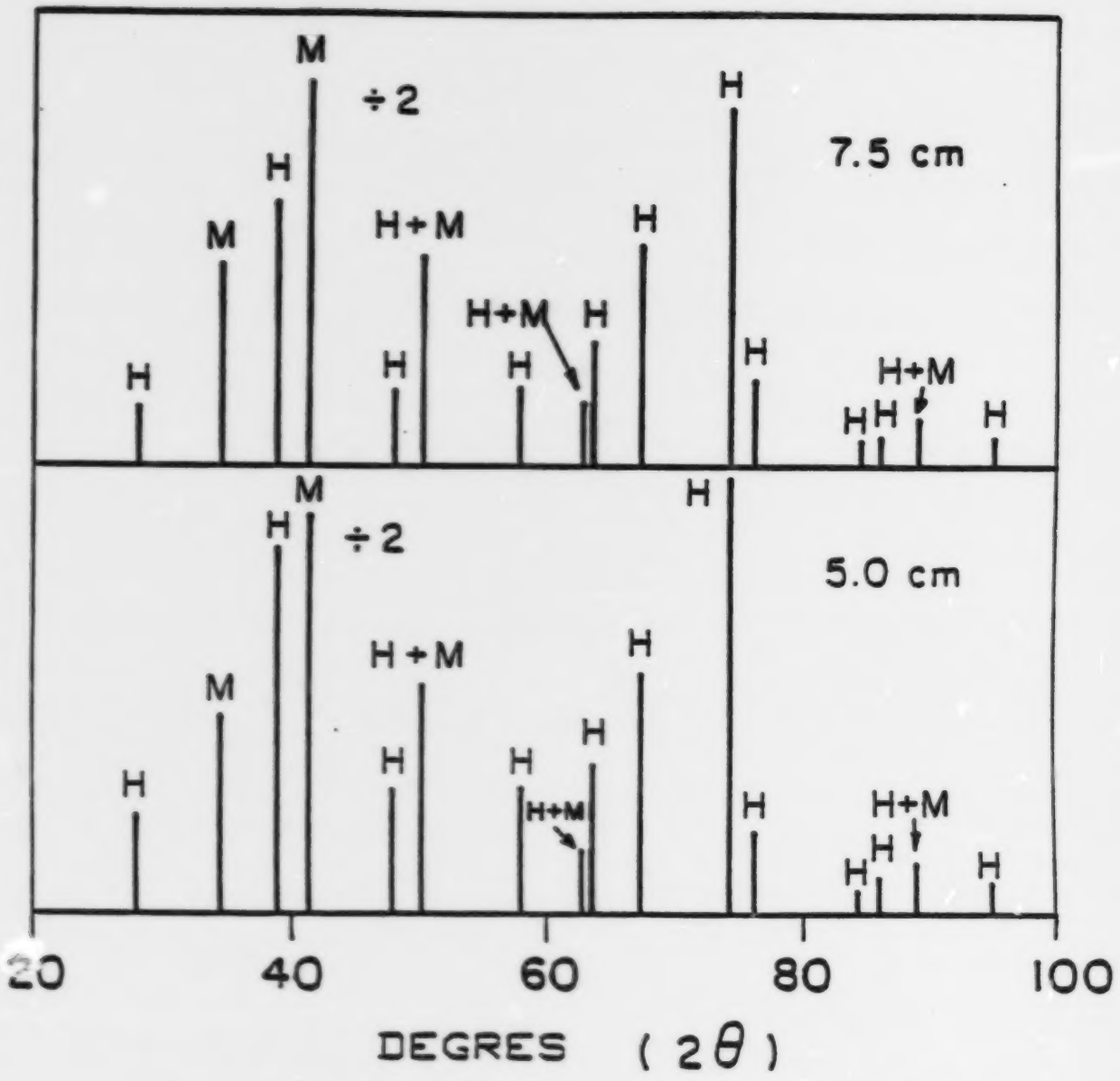

Figure 1: Diffractogramme de rayons X des revêtements produits à partir de Fe_2O_3 (99.9%) projeté par plasma avec une distance normale (7.5 cm) et réduite (5 cm) entre la torche et le substrat.

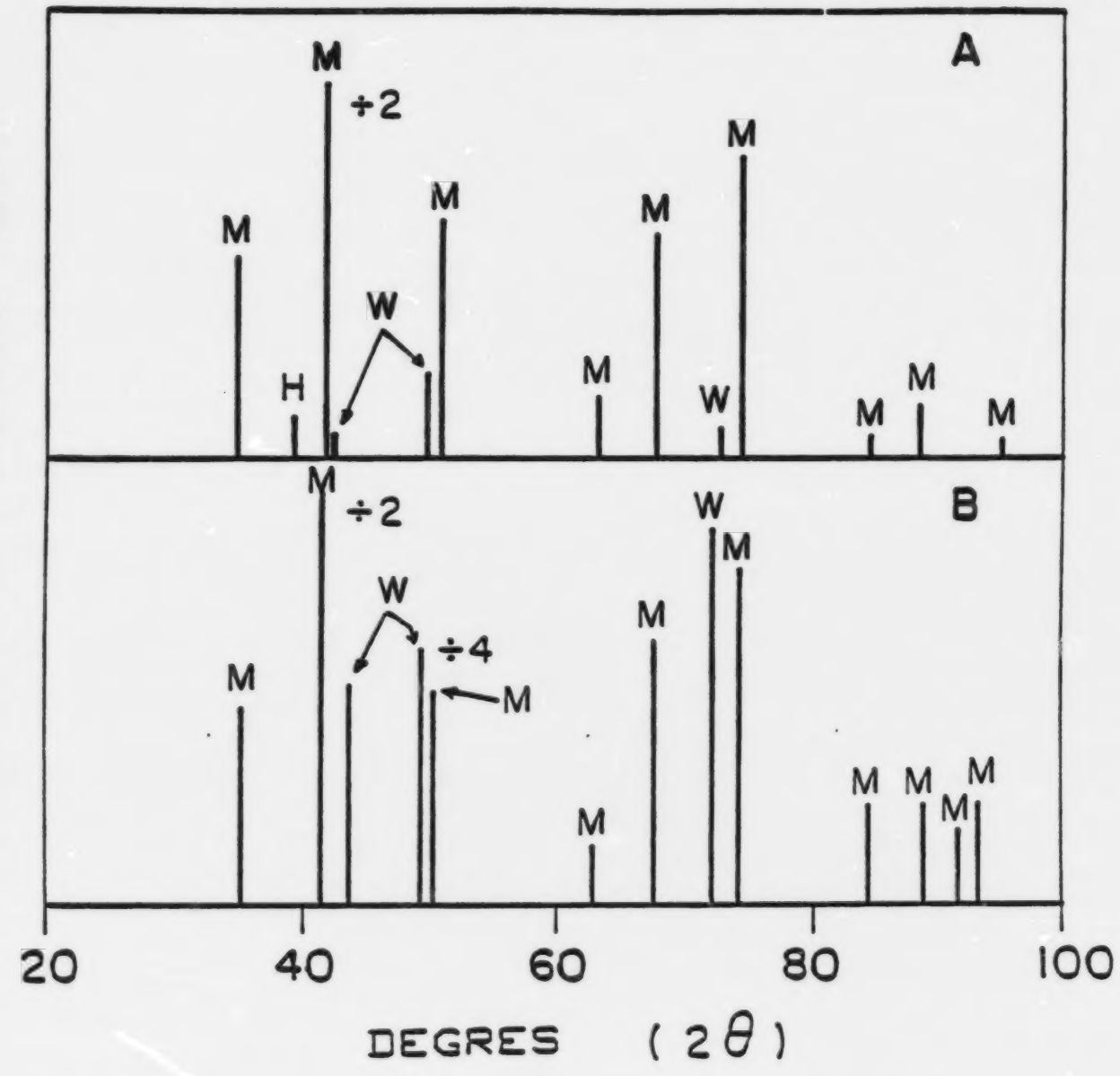

Figure 2: Diffractogramme de rayon X de revêtements produits par projection à distance normale de poudre de Fe_2O_3 dopé 1 (a/o) Si (A) et 10 (a/o) Mg (B). H, M et W représentent les raies appartenant respectivement à Fe_2O_3, Fe_3O_4 et FeO (wustite).

une intensité maximale est toujours le plan (104) pour le Fe_2O_3 détecté dans les revêtements, il est possible de comparer la proportion de Fe_2O_3 obtenue pour les différents films. Le tableau I présente la fraction relative P/P' de Fe_2O_3 dans les revêtements produits à partir de poudre de Fe_2O_3, dopé avec In_2O_3, MgO et SiO_2. Les résultats sont donnés pour une distance réduite et normale entre la torche et le substrat. La valeur de P est obtenue en utilisant la relation suivante:

$$P = \frac{I_{2\theta = 38.9^\circ}}{I_{2\theta = 35.2^\circ}}$$

où $I_{2\theta = 38.9^\circ}$ et $I_{2\theta = 35.2^\circ}$ sont les intensités des raies de diffraction appartenant respectivement à Fe_2O_3 et Fe_3O_4. P' est la valeur de P obtenue pour Fe_2O_3 pur projeté à distance réduite.

B. Microscopie optique et électronique

Les figures 3 A-D montrent les photographies prises par microscopie électronique à balayage (MEB) de poudre de Fe_2O_3 pur, avant et après projection par plasma. La taille des particules de Fe_2O_3 avant projection est en moyenne inférieure à 32 µm (A) ou comprise entre 32 et 63 µm (C). Les photographies B et D sont respectivement obtenues après projection par plasma dans l'eau des particules présentes en A et C. La forme arrondie des particules projetées dans l'eau indique que celles-ci ont, dans la majorité des cas, bien fondu. En figure D, on constate une quantité considérable de particules de petits diamètres. Cela indique qu'un fractionnement a probablement eu lieu, soit lors du chauffage des grosses particules ou du contact des particules fondues avec la surface aqueuse.

La figure 4 présente une micrographie électronique (MEB) de la surface typique d'un revêtement obtenu en projetant par plasma des poudres dopées ou non dopées de Fe_2O_3. La projection à distance norma-

Figure 3: Photographie par microscopie électronique à balayage de poudre Fe_2O_3 pur de diamètre inférieur à 32 µm (A) avant projection; B après projection dans l'eau et de diamètre compris entre 32 et 63 µm; C avant projection; D après projection dans l'eau.

Figure 4: Photographie en MEB de la surface d'un revêtement obtenu en projetant des poudres de Fe_2O_3.

le ou réduite ne semblent avoir que peu d'influence sur la morphologie des revêtements.

La figure 5 présente la micrographie électronique d'une particule de Fe_2O_3 pur projeté dans l'eau puis polie. La multitude de petits pores visibles sur la figure 5 après fusion et du Fe_2O_3 n'est pas visible en MEB. Le diffractogramme de rayons X des poudres projetées dans l'eau confirme la présence de deux phases (Fe_3O_4 et Fe_2O_3) dans ces poudres.

Les figures 6A et 6B présentent des photographies réalisées en microscopie optique pour des tranches polies de revêtements obtenus en projetant le Fe_2O_3 pur à 99.9%. La photographie A (1000 x) montre une portion d'un revêtement, partie centrale grise et marbrée, dans une région très mince. Il s'agit probablement ici d'une seule particule qui a formé un disque de 7 à 10 µm d'épaisseur et de ≅ 100 µm de diamètre lors de son écrasement sur le substrat. On distingue dans ce disque la présence de nervures plus claires et de zones plus foncées. La photographie B est la tranche polie d'un revêtement constitué par un empilement de particules écrasées, non visibles sur cette photographie. On observe également des marbrures plus claires dans le revêtement. La tranche polie d'un revêtement ne contenant pas de Fe_2O_3, obtenu en projetant une poudre de Fe_2O_3 33 (a/o) Mg ne montre qu'une seule phase foncée en microscopie optique. Comme le polissage des deux revêtements a été effectué en même temps, les marbrures observées ne proviennent donc pas de ce traitement mécanique.

La figure 7 présente les photographies obtenues par MEB de la tranche polie d'un revêtement produit par projection de poudre de Fe_2O_3 pur. La photographie est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés. Elle met le contraste sur les différences chimiques. On distingue nettement sur cette photographie la présence de lignes horizontales plus foncées. Ces lignes semblent correspondre à la délimitation entre les particules et pourraient être dues dans ce cas soit à la présence d'interstices entre les particules écrasées, ou à une différence de nature chimique entre la surface et le corps d'une particule.

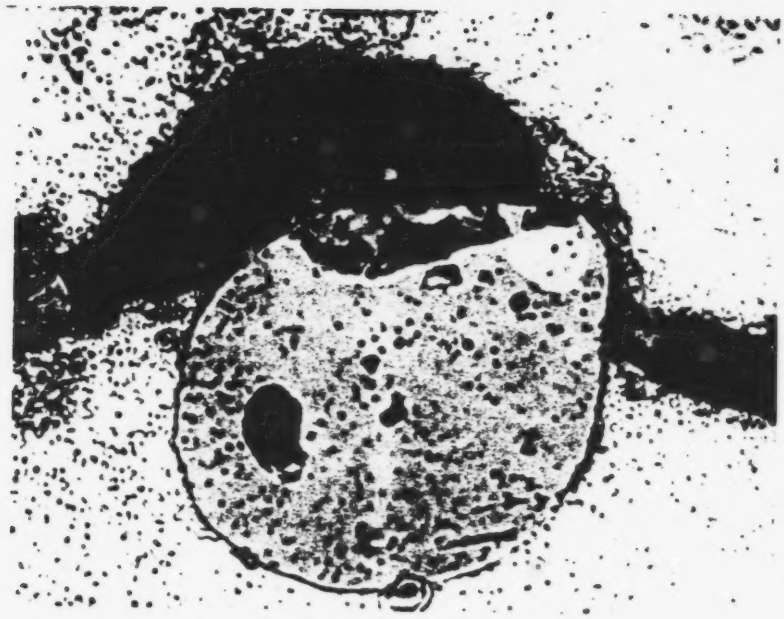

Figure 5: Microscopie optique (x 1000) de la coupe polie d'une particule de Fe_2O_3 à 99.9% projetée par plasma dans H_2O.

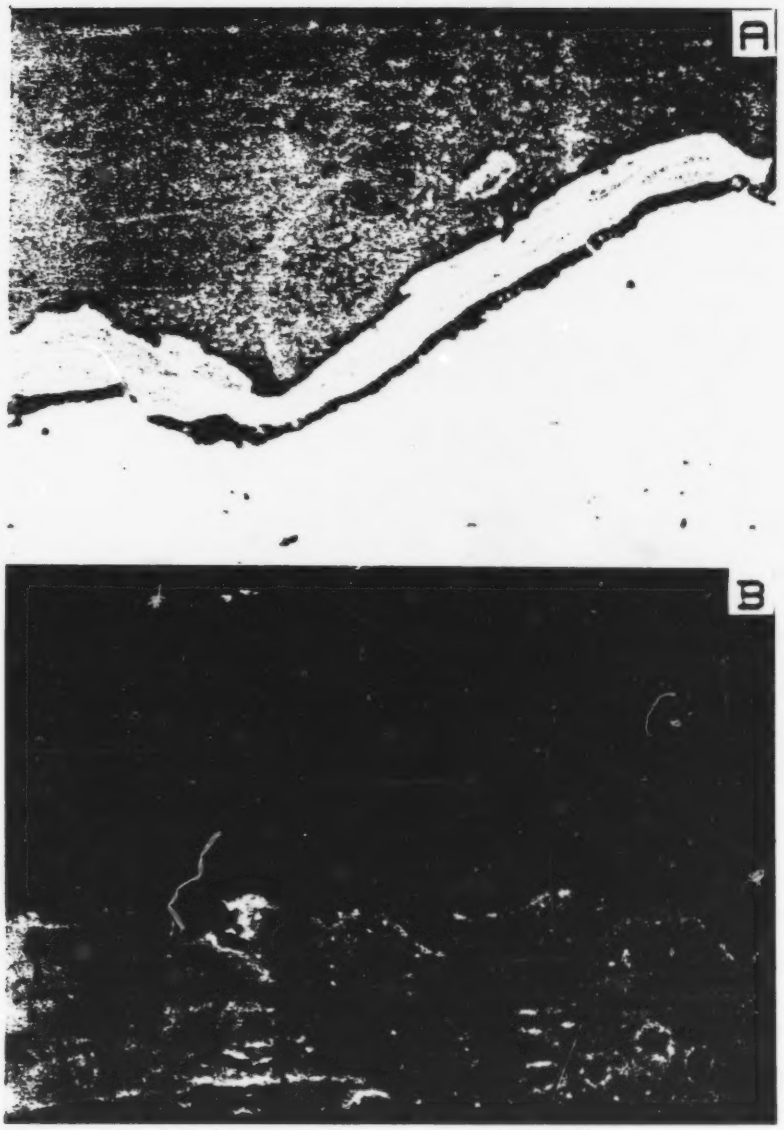

Figure 6: Photographie par microscopie optique (1000 x) des tranches polies de revêtements produits par projection de poudre de Fe_2O_3 pur. A: revêtement mince; B: revêtement de plus grande épaisseur.

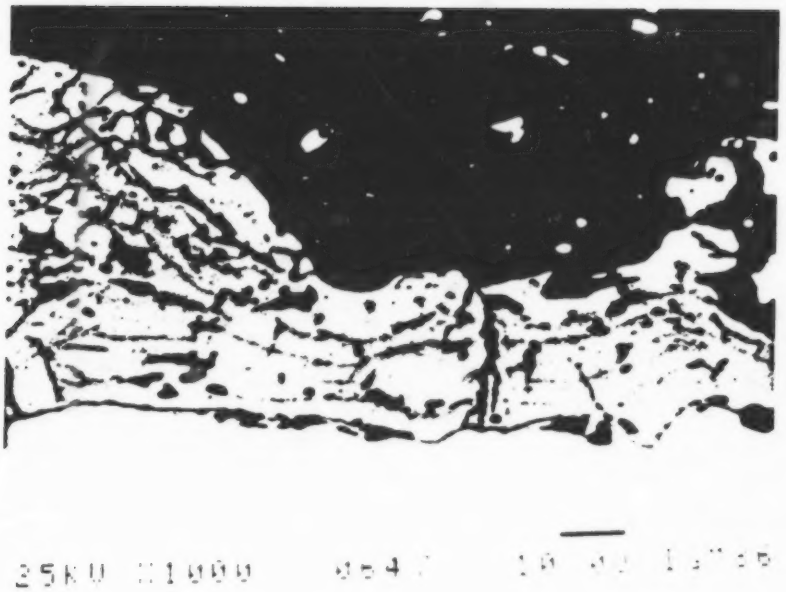

Figure 7: Photographie obtenue par MEB de la tranche polie d'un revêtement produit à partir de poudre de Fe_2O_3 pur. L'image est obtenue à partir des électrons rétrodiffusés.

C. Analyse par spectroscopie de masse des ions secondaires

Une analyse de Fe^+, O^- et Ti^+ par spectroscopie de masse des ions secondaires dans la tranche d'un revêtement poli et produit à partir de Fe_2O_3 pur, est présentée à la figure 8A. La résolution spatiale des signaux enregistrés est de 1 à 2 µm. La position des signaux produits par Fe^+ et O^- correspond à la position du revêtement sur le graphique. Il est à noter qu'un signal est enregistré pour Fe^+ et O^- dans la partie droite du graphique qui correspond normalement au vide. Ce signal est probablement dû à une émission secondaire induite par une particule sous le plan de coupe et sera donc négligé pour les fins de la présente discussion. Les variations dans les quantités de Fe^+ et d'O^- mesurées sont enregistrées tout le long de l'épaisseur du film.

La position du signal provenant de Ti^{3+} permet de situer la position du substrat sur la figure 8A. On remarque une bonne concordance entre la fin du signal provenant de Ti^+ et le début de ceux provenant de Fe^+ et O^-. L'accumulation apparente de titane à l'interface Ti/Fe_2O_3 est probablement due à la formation d'ue couche d'oxyde de titane. Il est en effet bien connu que la présence d'oxygène augmente le rendement des ions secondaires métalliques positifs. Dans le but de vérifier cette hypothèse, une analyse de Ti^+ a été réalisée sur la même ligne en ajoutant cette fois 5×10^{-6} mbar d'oxygène. Le résultat obtenu est présenté en Fig. 8B. Tel qu'attendu, il y a d'une part augmentation substantielle de l'intensité du signal provenant de Ti^+ qui devient 50 fois plus important et d'autre part nivellement du signal pour toute la région correspondant au substrat de titane. Par conséquent, on peut conclure qu'il y a eu oxydation du substrat lors de la projection. Toutefois, aucune trace de Ti^+ n'a pu être détectée dans l'épaisseur du revêtement projeté par plasma.

La figure 9 montre la répartition mesurée en spectroscopie de masse des ions secondaires de Si^+ et Fe^+ dans la tranche polie d'un revêtement produit à partir de poudre de Fe_2O_3 dopé 1 (a/o) Si. La petite quantité de Si présent rend sa détection difficile. Il a donc fallu augmenter la puissance du faisceau d'analyse, ce qui diminue la

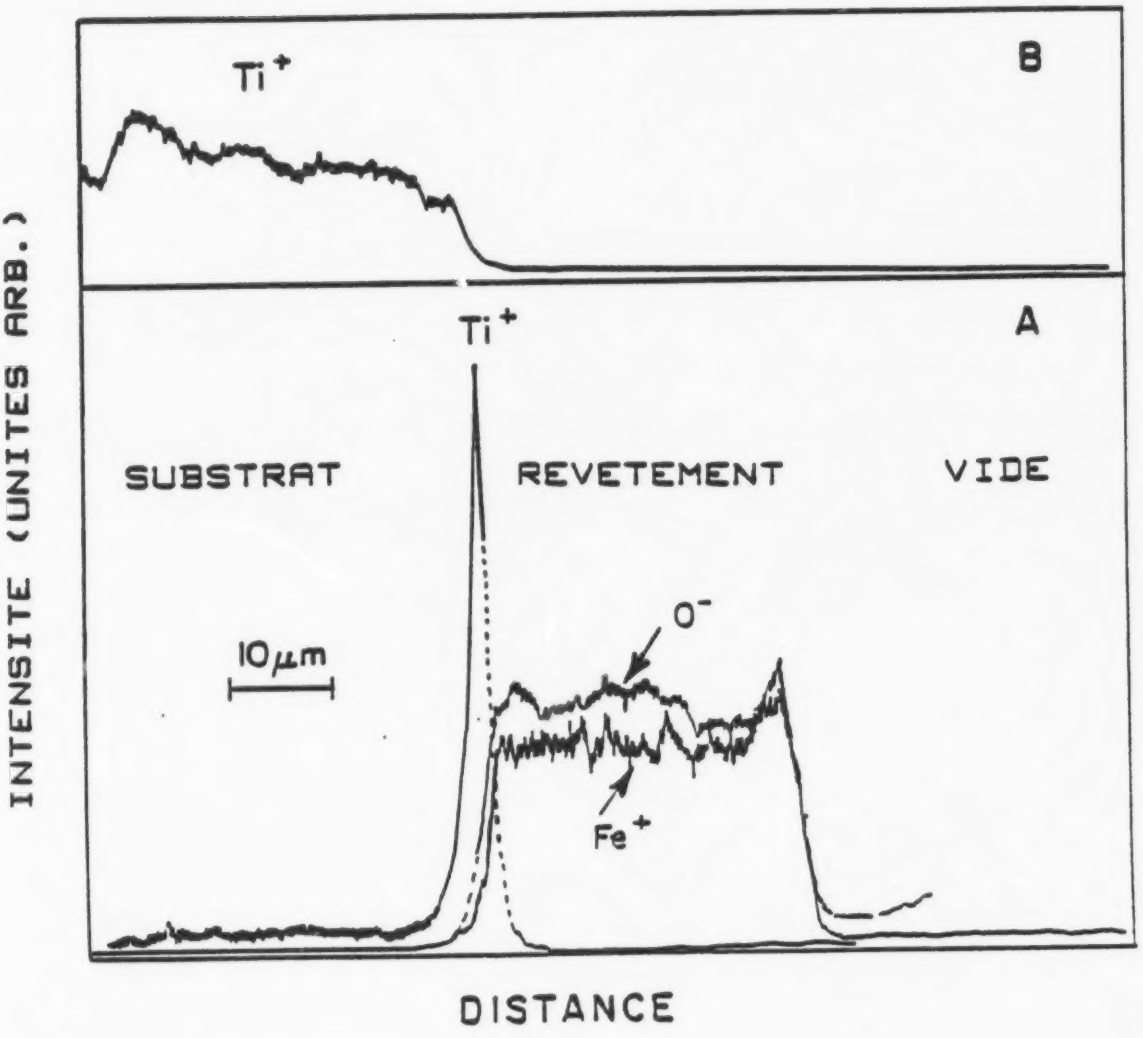

Figure 8: A: Analyse de Fe^+, O^- et Ti^+ par spectroscopie de masse des ions secondaires dans la tranche d'un revêtement poli, produit à partir de poudre de Fe_2O_3 pur, projeté sur titane; B: Ti^+ en présence de 5×10^{-6} mbar d'oxygène.

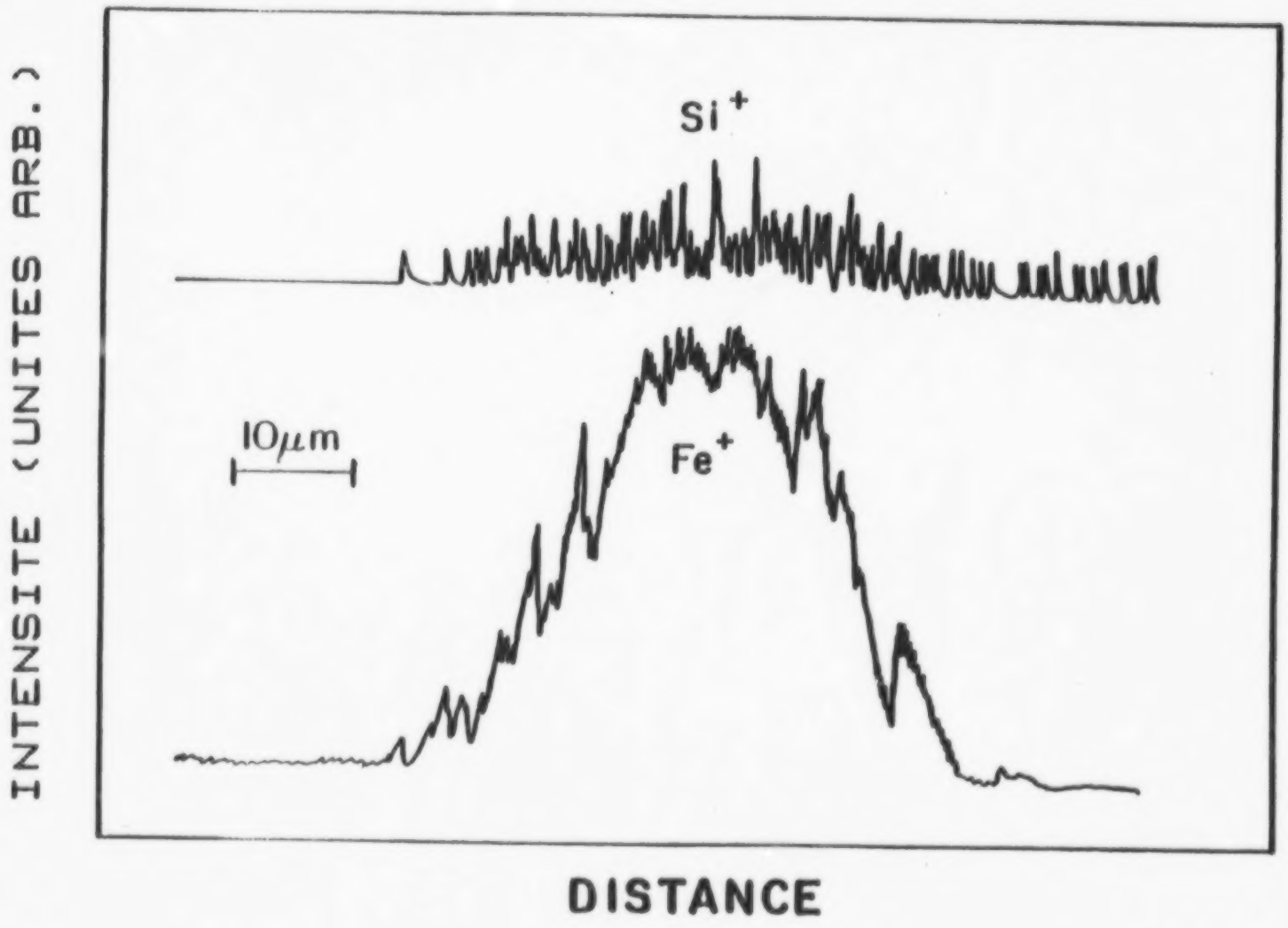

Figure 9: Analyse de Fe^+ et Si^+ par spectroscopie de masse des ions secondaires dans la tranche d'un revêtement poli, produit à partir de poudre de Fe_2O_3 dopé 1 (a/o) Si.

résolution spatiale de la technique qui atteint alors 5 μm. Le signal produit par Fe^+ permet de situer la position du revêtement sur le graphique. On remarque une bonne concordance entre le signal produit par les ions Fe^+ et celui produit par les ions Si^+ indiquant que le Si est réparti de façon assez uniforme dans toute l'épaisseur du revêtement.

D. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique de revêtements projetés par plasma, décollés de leur substrat puis broyés est présentée en figure 10. Les courbes de variation de poids en fonction de la température sont présentées pour les revêtements produits à partir de Fe_2O_3 pur (—), Fe_2O_3 1 (a/o) Si (—•—) et Fe_2O_3 10 (a/o) Mg (----). Toutes ces mesures ont été effectuées sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de 10°C par minute.

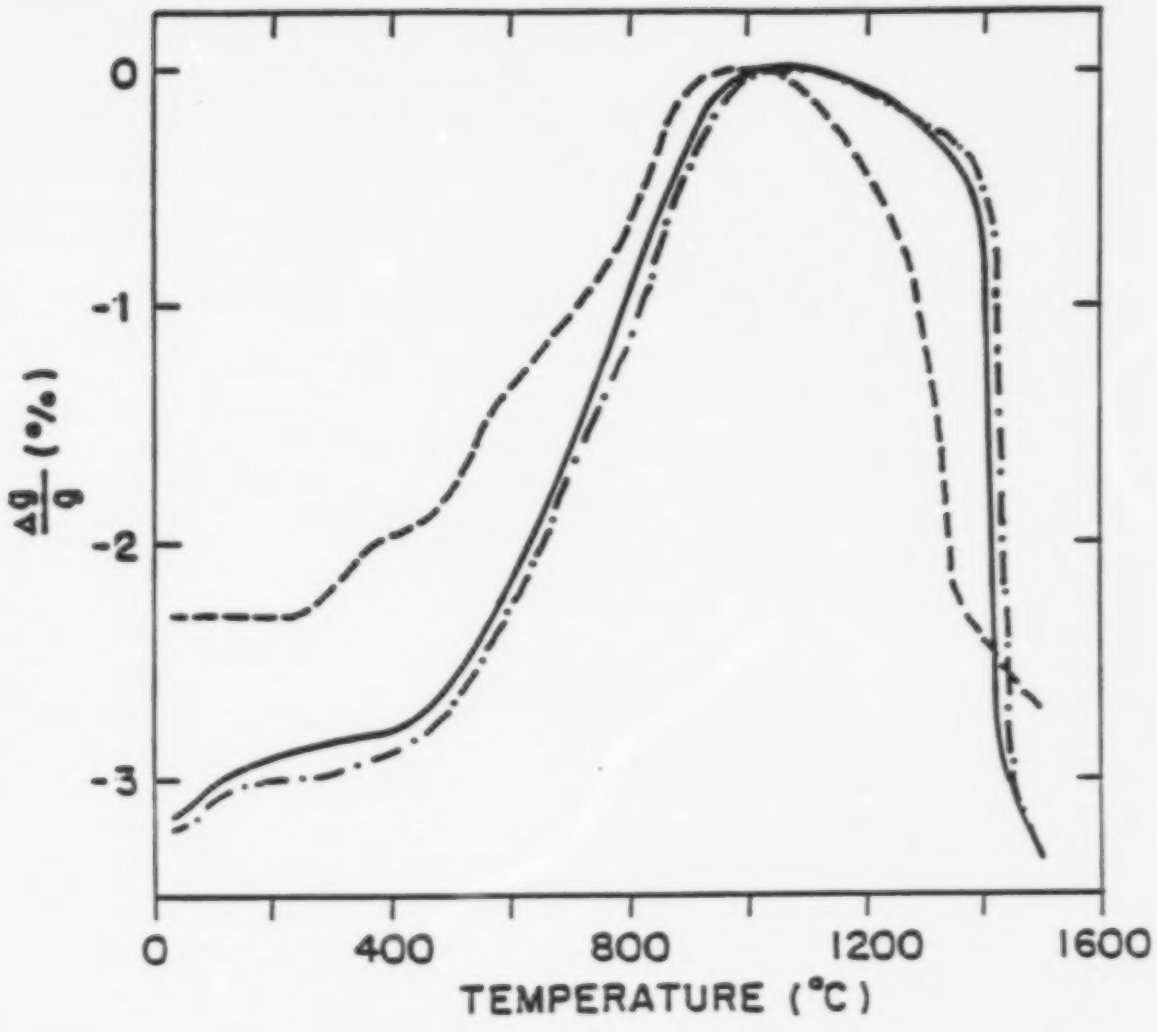

Figure 10: Analyse thermogravimétrique de revêtements produits à partir de Fe_2O_3 pur (——), Fe_2O_3 1(a/o) Si (—•—) et Fe_2O_3 10(a/o) Mg (——)

DISCUSSION

A. Revêtements produits à partir de Fe_2O_3 pur à 99.9%

La diminution de poids observée lors du chauffage entre 1200 et 1500°C de la poudre de Fe_2O_3 pur (figure 10) indique une perte d'oxygène provenant du réseau cristallin [10]. Si on considère que seule la phase Fe_2O_3 existe à 1000°C, l'oxygène perdu peut atteindre 3.3% en poids du Fe_2O_3 total lorsque sa température atteint 1500°C. Le nouveau rapport Fe/O calculé après perte d'oxygène à 1500°C correspond à celui du Fe_3O_4 pur. La même transformation du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 va se produire pour une particule de poudre soumise à un chauffage dans la torche à plasma. Dans ce cas, la haute température atteinte par le plasma va même permettre la liquéfaction du Fe_3O_4. C'est donc plutôt sous forme de gouttelettes de Fe_3O_4 que les particules de Fe_2O_3 de départ vont s'écraser sur le substrat de Ti.

Les lignes horizontales plus sombres qui apparaissent sur la Fig. 7B ont été interprétées comme étant des interfaces entre deux gouttelettes fondues qui viennent s'écraser sur la surface. La possibilité d'observer ces interfaces implique que chaque gouttelette doit se solidifier avant d'être recourverte par une autre. De plus, nous proposons que la réoxydation de Fe_3O_4 ne débute qu'après que la solidification de la gouttelette soit réalisée. La fraction de Fe_2O_3 obtenue après réoxydation de Fe_3O_4 est influencée, d'une part, par la température de l'oxyde et, d'autre part, par la disponibilité de l'oxygène.

Les conditions dans lesquelles un échantillon de Fe_3O_4 est réoxydé, influencent de façon importante la proportion de Fe_2O_3 qu'il s'y forme. Ainsi, il été démontré [11] que la proportion de Fe_2O_3 obtenue lorsqu'un échantillon de Fe_3O_4 est refroidi de 1300°C à 20°C puis réchauffé à nouveau, sous air ambiant, à 700°C pendant 2 heures, est dix fois plus grande que si cet échantillon est refroidi directement de 1300°C à 700°C et maintenu ensuite à cette température pendant 2 heures. Cette expérience démontre que la nucléation de Fe_2O_3 obtenue par réoxydation de Fe_3O_4 s'effectue mieux à plus basse température et que la présence de germes de Fe_2O_3 facilite ensuite la réoxydation.

Une des sources d'oxygène nécessaire à la réoxydation est évidemment l'air environnant la surface des revêtements. Toutefois, de l'oxygène peut aussi être présent à l'intérieur même des revêtements. Un empilement imparfait des particules écrasées crée des insterstices dans le revêtement où l'oxygène de l'air est piégé (figure 7). Les micropores, détectés à l'intérieur des particules (figure 5), contiennent eux aussi probablement de l'oxygène. Ces micropores sont introduits dans les particules au cours du procédé d'agglomération ou même lors de la libération d'oxygène résultant de la transformation du Fe_2O_3 en Fe_3O_4.

À partir de ces résultats, il est possible d'expliquer la présence des veines plus claires (figure 6) et retrouvées à l'intérieur des revêtements. Les veines claires sont attribuées à Fe_2O_3 alors que les parties sombres de la figure sont attribuées à Fe_3O_4 (12,13). Le fait de trouver Fe_2O_3 à l'intérieur des revêtements en quantité plus importante qu'à leur surface indique que ce n'est pas l'oxygène qui limite la formation du Fe_2O_3, mais que ce sont plutôt les variations de température subies par les gouttelettes après solidification qui vont en déterminer la quantité formée. Ainsi, une gouttelette de Fe_3O_4 s'écrasant sur le substrat subit une diminution très rapide de température et atteint celle du substrat pendant la projection (150-200°C).

Après solidification, des germes de Fe_2O_3 sont créés dans les endroits en contact avec l'oxygène. L'élévation de température produite par transfert thermique lors du recouvrement de cette première gouttelette par les suivantes va permettre de faire croître rapidement le Fe_2O_3 à partir des germes déjà présents. La formation du Fe_2O_3 va suivre les lieux approvisionnés en oxygène que sont par exemple les interstices entre deux gouttelettes écrasées, et montrer ainsi une ramification horizontale. Seules les gouttelettes constituant la surface du revêtement ne subissent plus d'élévation de température après solidification. C'est pourquoi la présence de Fe_2O_3 y est moins importante.

La variation de distance entre la torche et le substrat permet de modifier la quantité de Fe_2O_3 formé dans les revêtements (tableau I).

La proportion plus importante de Fe_2O_3 détectée dans les revêtements réalisés à distance réduite est probablement reliée à la plus haute température atteinte par le substrat durant la projection. L'élévation de température permet alors une réoxydation plus importante là où les germes de Fe_2O_3 ont été formés au cours de la solidification. En conséquence, une distance réduite permet de produire une plus grande quantité de Fe_2O_3 à la surface de chaque gouttelette y compris celles formant la surface extérieure.

B. Revêtements produits à partir de Fe_2O_3 dopé

L'addition de certains dopants au Fe_2O_3 modifie l'équilibre des phases qui sont thermodynamiquement stables à une température donnée. Ainsi, le chauffage entre 800 et 900°C d'un mélange Fe_2O_3-MgO entraîne la formation de la phase $MgFe_2O_4$ [14-18] (magnésioferrite) ainsi qu'un dégagement d'oxygène provenant de la réduction de l'excès de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 dans le cas d'un mélange sous-stoechiométrique (figure 10). Le chauffage à plus haute température de la solution solide formée (Fe_3O_4 + $MgFe_2O_4$) produit une nouvelle perte d'oxygène et sa transformation en (Mg,Fe)O (magnésiowustite) lequel fond à 1713 ± 5°C [73]. Cette dernière phase est celle retrouvée dans les gouttelettes produites lors de la fonte des particules contenant Fe_2O_3 plus 10 et 33 (a/o) Mg qui ont été projetées par plasma. La solidification rapide caractéristique au procédé de projection par plasma permet de conserver la phase (Mg,Fe) O dans le revêtement. Les revêtements produits en diminuant la distance entre la torche et le substrat sont soumis à une élévation de température au cours de la projection ce qui favorise la réoxydation du Fe_3O_4 en Fe_2O_3. La proportion de Fe_2O_3 retrouvée dans les films dépend de la quantité de MgO ajoutée, ce dopant ayant pour effet de retarder l'oxydation du Fe_3O_4 en Fe_2O_3 [15].

CONCLUSION

La projection par plasma de poudres de Fe_2O_3 pur induit leur transformation en gouttelettes de Fe_3O_4 liquide, lesquelles se déposent sur le substrat. Une réoxydation partielle du Fe_3O_4 se produit aux endroits en contact avec de l'oxygène. Il en résulte tridimentionnel de Fe_2O_3 noyé dans la phase Fe_3O_4. La proportion de Fe_2O_3 peut être augmentée en diminuant la distance entre la torche et le substrat.

L'addition d'impuretés au Fe_2O_3 modifie l'équilibre des phases thermodynamiquement stables à une température donnée. Ainsi, l'addition de MgO provoque l'apparition de la phase $MgFe_2O_4$ vers 800-900°C et la transformation de cette phase en (Mg, Fe) O à plus haute température. Cette dernière phase est retrouvée dans les revêtements produits à distance normale entre la torche et le substrat. Une réxoydation des revêtements est possible en diminuant la distance entre la torche et le substrat; la phase Fe_2O_3 est alors retrouvée dans ces revêtements.

TABLEAU I

Fraction relative P/P' de Fe_2O_3 dans les revêtements produits à distance (d) normale et réduite

Composition de la poudre de Fe_2O_3 de départ	P/P' d = 7.5 cm	P/P' d = 5.0 cm
Pur	0.75	1.00
1 (a/o) In	0.69	0.86
1 (a/o) Si	0.11*	0.42
1 (a/o) Mg	0.31	1.00
10 (a/o) Mg	0.00*	0.33
33 (a/o) Mg	0.00*	0.00

* Présence de FeO

BIBLIOGRAPHIE

1. P. Chagnon and P. Fauchais, Ceramics Inter. 10, 119 (1984).

2. R. Suryanarayanan, G. Brun and M. Akani, Thin solid Films, 119, 67 (1984).

3. W. Gissler, P.L. Lensi and S. Pizzini, J. Appl. Electrochem., 6, 9 (1976).

4. R. Wang and C.H. Henager Jr., J. Electrochem. Soc., 126, 83 (1979).

5. L. Parent, J.P. Dodelet, G.G. Ross, B. Terreault and S. Dallaire, J. Electrochem. Soc., 132, 2590 (1985).

6. N.N. Ault, J. Am. Ceram. Soc., 40, 69 (1957).

7. R. McPherson, J. Mater. Sci., 15, 3141 (1980).

8. T.V. Sokolova, I.R. Kozolva, K.H. Derko and A.V. Küko, Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorg. Mat., 9, 611 (1973).

9. L. Parent, J.P. Dodelet and S. Dallaire, J. Electrochem. Soc., submitted.

10. J.H.W. de Wit, A.F. Broersma and M. Stroband, J. Solid State Chem., 37, 242 (1981).

11. P. Reijnen, Philips Res. Repts., 23, 151 (1968).

12. R.J. Hussey, P.E. Beaubien and D. Caplan, Metallography 6, 17 (1973).

13. R.J. Hussey, P.E. Beaubien and D. Caplan, Metallography 6, 27 (1973).

14. H.S. Roberts and H.E. Merwin, Am. J. Sci., 21, 145 (1931).

15. L.C.F. Blackman, J. Am. Ceram. Soc., 42, 143 (1959).

16. A.E. Paladino, J. Am. Ceram. Soc., 43, 183 (1960).

17. B. Phillips, S. Somigo and A. Muan, J. Am. Ceram. Sco., 44, 167 (1961).

18. N. Valverde, J. Am. Ceram. Soc., 68, 657 (1985).